

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

**El granito como posible materia prima para las industrias de
cerámica de vidrio**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Joaquín Requena Balmaseda

DIRECTOR:

A. García Verduch

Madrid, 2015

INSTITUTO DE CERAMICA Y VIDRIO
DEPARTAMENTO DE CIENCIA BASICA
(C.S.I.C.)

Arganda del Rey, Madrid



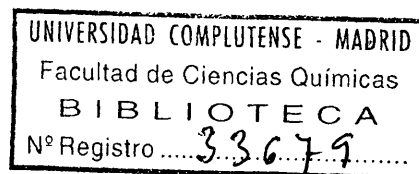
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5326698496

T1
669.01
REQ

EL GRANITO COMO POSIBLE MATERIA PRIMA
PARA LAS INDUSTRIAS DE CERAMICA Y DE
VIDRIO



Trabajo que presenta D. Joaquim Requena
Balmaseda a la Universidad Complutense,
Facultad de Ciencias Químicas, para aspi
rar al GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS

616589622
137556629

Madrid, Septiembre 1976

A mi esposa
y a mis padres

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quisiera expresar mi profundo agradecimiento al Prof.Dr.D. A. García Verduch, director de esta tesis, y al Prof.Dr.D. V. Aleixandre Ferrandis, director del Instituto de Cerámica y Vidrio, en quienes siempre he encontrado el consejo y el aliento precisos para toda labor investigadora.

Igualmente deseo agradecer al Prof.Dr. D. F. Calvo Calvo, la amabilidad que ha tenido en supervisar y presentar esta tesis, así como sus valiosas sugerencias y comentarios acerca de algunos puntos de la misma.

A todo el personal del Instituto de Cerámica y Vidrio, y muy especialmente a los Dres. D. F.J. Valle Fuentes y D. J.S. Moya Corral y al Licenciado D. J.R. Jurado Egea, expreso también mi más sincero agradecimiento por las facilidades que me ha prestado a lo largo de este trabajo.

Los Dres. D^a T. Aleixandre Campos y D. E. Galán Huertos han colaborado asimismo en este estudio con sus técnicas experimentales y merecen mi gratitud.

El trabajo a escala semi-industrial, que forma parte sustancial de esta tesis, no hubiera podido realizarse sin la eficaz y desinteresada ayuda de dos empresas españolas: El Corindón Español, S.A. de Valencia y Compañía Industrial del Vidrio, S.A. de Barcelona y sin el apoyo y el consejo de personas tan experimentadas como D. Carlos Romeu y Pecci y D. Felipe Arnal Sanchis, Directores de una y otra empresa respectivamente.

Por último deseo recordar con afecto y gratitud al personal auxiliar del Instituto de Cerámica y Vidrio, en especial a D. Andrés Pastor Blanco, por su ayuda eficaz y vinculación afectuosa que han mostrado durante largas horas de experimentación y convivencia.

INDICE DE MATERIAS

- 1.-PROPOSITO. Pág. 1
- 2.-INTRODUCCION. Pág. 4
- 3.-REQUISITOS ESENCIALES QUE DEBEN REUNIR LAS MATERIAS PRIMAS PARA CERAMICA Y VIDRIO.-CARACTERISTICAS DEL GRANITO. Pág. 8
 - 3.1.-Abundancia. Pág. 8
 - 3.2.-Continuidad en el suministro. Pág. 8
 - 3.3.-Constancia de calidad. Pág. 8
 - 3.4.-Disponibilidad de calidades de materias primas adecuadas para cada uso. Pág. 9
 - 3.5.-Disponibilidad de suministro en territorio nacional. Pág. 10
- 4.-GRANITOS. APLITAS Y PEGMATITAS
 - 4.1.-Granitos. Pág. 11
 - 4.2.-Aplitas y pegmatitas. Pág. 16
- 5.-ANTECEDENTES SOBRE EL EMPLEO DEL GRANITO COMO MATERIA PRIMA PARA LA FABRICACION DE CERAMICA Y DE VIDRIO. Pág. 19
- 6.-GRANITO UTILIZADO COMO BASE PARA EL PRESENTE ESTUDIO.
 - 6.1.-Elección y justificación. Pág. 33
 - 6.2.-Situación y naturaleza. Pág. 34
- 7.-TOMA DE MUESTRAS.
 - 7.1.-Primera etapa. Pág. 37
 - 7.2.-Segunda etapa. Pág. 37
 - 7.3.-Tercera etapa. Pág. 37
 - 7.4.-Cuarta etapa. Pág. 37
 - 7.5.-Situación geográfica de las muestras tomadas. Pág. 39

8.-ANÁLISIS QUÍMICO Y MINERALÓGICO

- 8.1.-^PPrimer muestreo (Granito fino (Granito F)). Pág. 47
 - 8.1.1.-Análisis químico. Pág. 47
 - 8.1.2.-Estudio petrográfico. Pág. 51
 - 8.1.3.-Análisis espectrográfico de la biotita que contiene el granito fino. Pág. 51
 - 8.1.4.-Estudio por difracción de rayos X. Pág. 51
 - 8.1.5.-Análisis mineralógico de minerales pesados. Pág. 55
- 8.2.-Segundo muestreo (Granito fino (Muestras F₁ a F₆))
 - 8.2.1.-Análisis químico. Pág. 56
- 8.3.-Tercer muestreo (Granito grueso (Muestras G y L))
 - 8.3.1.-Análisis químico. Pág. 56
- 8.4.-Cuarto muestreo (Diversos granitos y aplitas del plutón de La Cabrera)
 - 8.4.1.-Análisis químico. Pág. 62

9.-VARIACION DE LA COMPOSICION QUÍMICA CON EL TAMAÑO DE GRANO

- 9.1.-Granito fino (Granito F). Pág. 65
- 9.2.-Granito grueso (Granito G). Pág. 69
- 9.3.-Dureza de los feldespatos. Pág. 72

10.-PURIFICACION MAGNETICA DEL GRANITO

- 10.1.-Conceptos fundamentales de la purificación magnética. Pág. 76
- 10.2.-Separador de discos extractores. Pág. 79
- 10.3.-Separador de rotor inducido. Pág. 81

11.-ENSAYOS DE PURIFICACION MAGNETICA DEL GRANITO DEL MACIZO DE LA CABRERA

- 11.1.-Criterios generales sobre métodos de purificación. Pág. 84
- 11.2.-Purificación del granito grueso (Granito G). Pág. 85
- 11.3.-Purificación del granito fino (Granito F). Pág. 88
 - 11.3.1.-Operación con separador de rotor inducido. Pág. 88
 - 11.3.2.-Operación con separador de discos extractores. Pág. 89

11.3.3.-Operación industrial de molienda, tamizado y purificación magnética de cinco toneladas de granito. Pág. 93

12.-COMPORTAMIENTO TERMICO DEL GRANITO PURIFICADO

12.1.-Materias primas empleadas. Pág. 99

12.2.-Reacciones entre los feldespatos alcalinos. Pág. 101

12.3.-Reacciones de los feldespatos con el cuarzo. Pág. 107

12.4.-Vidrios feldespáticos. Pág. 110

13.-ESTUDIO DE LAS FRACCIONES EXTRAIDAS DEL GRANITO CON AYUDA DE UN SEPARADOR MAGNETICO

13.1.-Introducción. Pág. 116

13.2.-Rasgos estructurales de las micas y de las cloritas.
Pág. 117

13.3.-Purificación de los concentrados magnéticos brutos.
Pág. 120

13.4.-Composición química y mineralógica de los concentrados magnéticos purificados. Pág. 122

13.5.-Evolución térmica de los minerales muscovita, biotita y clorita. Pág. 129

13.6.-Comportamiento térmico de los concentrados magnéticos purificados. Pág. 130.

14.-ESTUDIO EXPERIMENTAL DE PORCELANAS TRIAXIALES CONTENIENDO GRANITO PURIFICADO COMO UNICO FUNDENTE

14.1.-Composición y rasgos microestructurales de las porcelanas triaxiales. Pág. 135

14.2.-Transformaciones que se producen durante la cocción de las porcelanas triaxiales. Pág. 140

14.3.-Objetivos inmediatos de la formulación y preparación de porcelanas triaxiales conteniendo granito purificado.
Pág. 145

- 14.4.-Identificación de las materias primas empleadas.
 - 14.4.1.-Relación de materias primas. Pág. 146
 - 14.4.2.-Técnicas de estudio y resultados experimentales.
Pág. 146
 - 14.4.3.-Enjuiciamiento de las materias primas. Pág. 151
- 14.5.-Preparación de pastas simplificadas de porcelana
conteniendo caolin como único componente arcilloso.
Pág. 157.
 - 14.5.1.-Composición de las pastas simplificadas. Pág. 158
 - 14.5.2.-Preparación de pastas y moldeo de probetas.
Pág. 158
 - 14.5.3.-Cocción de las probetas. Pág. 161
 - 14.5.4.-Determinación de propiedades de las porcelanas
cocidas. Pág. 161.
 - 14.5.5.-Estudio por difracción de rayos X de las fases
cristalinas presentes en las porcelanas. Pág. 169
 - 14.5.6.-Evaluación de las propiedades de este grupo de
porcelanas. Pág. 179
- 14.6.-Preparación de pastas industrializables de porcelana
 - 14.6.1.-Composición de las pastas. Pág. 184
 - 14.6.2.-Preparación de las pastas y moldeo de las pro-
betas. Pág. 184
 - 14.6.3.-Cocción de las probetas. Pág. 186
 - 14.6.4.-Determinación de las propiedades en seco de las
pastas. Pág. 186
 - 14.6.5.-Determinación de las propiedades de las porcela-
nas cocidas. Pág. 187
 - 14.6.6.-Evaluación de las propiedades de este grupo de
porcelanas. Pág. 195.

14.7.-Influencia de la razón K_2O/Na_2O de los fundidos feldespáticos sobre la transformación cuarzo \rightarrow cristobalita
Pág. 209

15.-GRANITO PURIFICADO COMO MATERIA PRIMA PARA LA FABRICACION DE VIDRIO

15.1.-Introducción. Pág. 218

15.2.-Fabricación de vidrios experimentales con granito purificado. Pág. 219

15.2.1.-Materia prima empleada. Pág. 219

15.2.2.-Fabricación de cuatro vidrios seleccionados.
Pág. 220

15.3.-Propiedades de los vidrios experimentales. Pág. 226

15.3.1.-Peso específico. Pág. 226

15.3.2.-Coeficiente de dilatación lineal. Pág. 226

15.3.3.-Temperatura de transformación, Pág. 226

15.3.4.-Temperatura de reblandecimiento. Pág. 229

15.3.5.-Índice de refracción. Pág. 229

15.3.6.-Resistencia hidrolítica. Pág. 229

15.3.7.-Comportamiento a la fusión. Pág. 230

15.4.-Comentarios acerca de las propiedades. Pág. 230

15.5.-Decoloración de vidrios experimentales fabricados con granito purificado. Pág. 230

16.-CONCLUSIONES

EL GRANITO COMO POSIBLE MATERIA PRIMA PARA LAS INDUSTRIAS DE CERÁMICA Y DE VIDRIO

1.-PROPOSITO

Teniendo en cuenta la necesidad que sienten las industrias de cerámica y de vidrio de disponer de abundantes materias primas feldespáticas de adecuada calidad, y la existencia en España de extensos macizos graníticos como reserva prácticamente inagotable de dichas materias primas, se ha considerado conveniente tratar de demostrar la posible idoneidad del granito para este fin, escalonando la investigación para cubrir las siguientes etapas:

- 1.-Selección de algún tipo de granito que por su composición y textura se considere más apto para su purificación y posterior empleo.
- 2.-Análisis e identificación de las rocas seleccionadas.
- 3.-Tratamientos mecánicos y purificación
- 4.-Evaluación tecnológica de esta materia prima purificada mediante su empleo en composiciones de cerámica y de vidrio.

La purificación puede estar limitada a la separación de los minerales coloreados, dejando el cuarzo y los feldespatos, que constituyen el resto más importante del granito, o bien suele completarse con una ulterior separación de cuarzo, por una parte y feldespato por otra, para obtener concentrados de uno y de otro mineral.

Los granitos, según sus variedades, contienen de un 25% a un 40% de cuarzo, de un 3% a un 10% de mica, y el resto está constituido por feldespato y por una pequeña fracción de otros minerales presentes como impurezas.

Como puede apreciarse, más de la mitad del granito es feldespato, y esta riqueza no es nada despreciable. La meta de esta investigación es, pues, explorar las posibilidades de utilización de estas inmensas reservas feldespáticas.

Cuando uno se encuentra ante ideas tan ingenuas y tan sugestivas como ésta, es normal que se desee respuesta a estos dos interrogantes: a) Será la idea tan buena como parece en principio?, y b) Si es así Por qué no se ha llevado ya a la práctica de modo generalizado?

Esta actitud mental ante el problema obliga a realizar una intensa búsqueda bibliográfica y a recoger la máxima información verbal escrita sobre el tema.

Como luego se verá, la información recogida muestra que en los países del Este se han realizado amplísimas y costosas investigaciones para poner a punto materias primas feldespáticas extraídas del granito. En otros países, como Estados Unidos y Francia, se han hecho sólo tímidos esfuerzos en este sentido. El hecho de pertenecer estos dos grupos de países a áreas económicas bien diferenciadas hace sospechar que en la posible explotación del granito como materia prima industrial, existe, además de la silueta tecnológica un fondo de razones asociadas a las estructuras y coyunturas económicas.

Para comprender las justas dimensiones del problema que nos ocupa, hay que recordar que en los últimos años se ha pasado de un concepto de energía y de materias primas ilimitadas a otro de limitación de ambas. En el primer caso se daba por desconta-

do la disponibilidad, y sólo se atendía a la calidad y al precio. En el segundo, hay que preguntar primero por la disponibilidad. Este cambio esencial en el modo de pensar se manifiesta por el gran esfuerzo que están haciendo los gobiernos y numerosas instituciones para lograr que se haga un juicioso uso de la energía y de las materias primas disponibles y para estimular el alumbramiento de nuevas fuentes de ambas.

A pesar de este sentir generalizado el presente trabajo no ha sido guiado por una necesidad apremiante de buscar soluciones de emergencia. Por el contrario, la investigación se ha juzgado interesante por sí misma, sin condicionamientos externos de ningún género y se ha tratado de comprobar si las ideas, que en principio parecen tan simples, son en realidad así.

Conviene anticipar que el objetivo inmediato propuesto ha sido el de explorar la posibilidad de aprovechar estos recursos naturales, realizando el trabajo, esencialmente a escala de laboratorio. La siguiente etapa, no cubierta aquí, ha de ser la de estudiar en planta piloto las condiciones más favorables para una futura explotación industrial.

2.-INTRODUCCION

La creciente demanda de materias primas feldespáticas para las industrias de cerámica y de vidrio justifica la búsqueda y el estudio de nuevas fuentes de abastecimiento, bien sea para su explotación inmediata o para su catalogación como reserva, según aconsejen las circunstancias.

En la terminología comercial existe un cierto grado de confusión al definir las materias primas feldespáticas, ya que en el término "feldespato" se incluyen desde sustancias con pureza mineralógica muy elevada hasta mezclas de feldespatos con notables cantidades de cuarzo y de otras impurezas. Es frecuente que en dichas mezclas naturales el cuarzo libre se halle presente en cantidades del 30%, e incluso superiores.

Sería deseable que se reservase la denominación de feldespato, únicamente, para aquellos productos que poseen una elevada riqueza en minerales de este grupo, y que se denominasen materias primas de feldespato-cuarzo, o simplemente feldespato-cuarzo, aquellas mezclas naturales, esencialmente feldespáticas, en las cuales intervienen notables cantidades de cuarzo. A título ilustrativo recordamos que el feldespato potásico puro tiene una composición teórica de 64,8% de SiO_2 ; 18,3% de Al_2O_3 y 16,9% de K_2O ; un feldespato comercial puede tener 12% o más de $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$, y una materia prima de feldespato-cuarzo es normal que tenga 7,5 - 9% de $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$.

Esta discriminación responde a unas evidentes diferencias en el origen de dichas materias primas. Los feldespatos se explotan directamente de filones, en forma de piedra, o bien se aíslan de pegmatitas o de arenas feldespáticas mediante flotación o separación electrostática. Las materias primas de feldespato-cuarzo, por el contrario, provienen de rocas feldespáticas, tales como pegmatitas, granitos, aplitas, arenas feldespáticas, etc., sin purificación alguna, o con una purificación dirigida especialmente a la eliminación de minerales indeseables, tales como la biotita, la hornblenda, la magnetita, la ilmenita, etc., pero sin realizar operaciones específicas para separar el cuarzo del fel-

despato. En estas materias primas, la razón feldespato/cuarzo del producto comercial suele ser muy análoga a la existente en la roca original.

Las impurezas que acompañan a los feldespatos pueden ser de carácter nocivo o de carácter indiferente, según los usos a que vayan a ser destinados los feldespatos. Así, por ejemplo, los compuestos de hierro, cuando existen en cantidades superiores a ciertos límites, son indeseables para las aplicaciones en algunos tipos de cerámica y de vidrio, por el color que comunican a las piezas. El cuarzo tiene carácter indiferente porque él mismo es un componente habitual en las mezclas para cerámica y vidrio. La andalucita, la silimanita o el circón, que se consideran como minerales accesorios, cuando se hallan en concentraciones superiores a unos límites determinados, pueden ser indeseables para la fabricación de vidrio, por la dificultad y lentitud con que se disuelven en los fundidos, y sin embargo, son minerales indiferentes o incluso beneficiosos en las pastas para porcelana.

Por estas razones, el concepto de impurezas en los feldespatos debe estar siempre relacionado con las exigencias específicas de cada una de sus aplicaciones. Esto es importante porque la explotabilidad de las rocas feldespáticas está condicionada en gran medida por su purificabilidad, y esta purificabilidad será o no factible, desde el punto de vista económico, según la nobleza de uso de los concentrados y del precio que se pueda pagar por ellos.

El establecimiento de unos adecuados criterios de pureza de las materias primas feldespáticas, que no sean innecesariamente estrictos, contribuiría a hacer posible la utilización económica de importantes reservas naturales de estas rocas.

Los tratamientos de trituración, molienda y purificación dependen de las estructuras de las rocas, de sus composiciones mineralógicas, de la variabilidad de su composición y, sobre todo de los usos a que van a ser destinadas las materias primas obtenidas. El conjunto de rocas de este tipo (pegmatitas, granitos, aplitas, arenas, granitos descompuestos, etc.) ofrece una gran variedad de composiciones y de texturas.

Con el fin de abordar el problema en toda su amplitud, hay que considerar, por un lado, la gran variedad de composiciones que nos brindan estas rocas, y por otro, las exigencias de composición y calidad que, de modo específico, demandan las diversas fabricaciones de cerámica y de vidrio.

Enfocando el problema de este modo tan general, es posible enlazar los tres eslabones siguientes: a) Búsqueda de la roca más idónea (Geología); b) Procesos más adecuados para su tratamiento (Ingeniería de Minerales), y c) Aplicación de los concentrados como materia prima industrial (Ingeniería de Cerámica y Vidrio).

Para la selección de la roca hay que considerar - aparte de factores tales como cantidad, homogeneidad, situación, facilidad de explotación, etc. - su composición en cuanto a minerales mayoritarios (razón feldespato/cuarzo, clases de feldespatos, etc.), su composición en cuanto a minerales accesorios (naturaleza, cantidad, tamaño de grano, etc.) y su textura y propiedades físicas (tamaños de grano de los diversos constituyentes, asociaciones de los minerales, facilidad de trituración y molienda, molienda selectiva de los minerales, desagregación de los granos de los diversos minerales, límite de tamaño de los granos mixtos, etc.)

El tratamiento de la roca para transformarla en materias primas útiles constituye una etapa intermedia y, por tanto, está supeditado, por una parte, a la naturaleza de la roca disponible y, por otra, a las calidades exigidas a los concentrados.

Al pensar en estas rocas, y muy especialmente en el granito, como fuentes de materias primas para las industrias de cerámica y de vidrio, hay que tener presente que, en la mayoría de los casos, solamente se requiere desproveerlas de la fracción biotítica y de algunos minerales accesorios, ya que los componentes mayoritarios, que son feldespatos y cuarzo, son utilizables conjuntamente en las composiciones de cerámica y de vidrio. Es bien sabido que el feldespato y el cuarzo intervienen simultáneamente en las formulaciones más comunes para cerámica y vidrio, y por ello, en la mayoría de los casos, no es necesario someter al granito a una separación de cuarzo y de feldespato, cuando después van a ser reunidos ambos minerales al dosificar las formulaciones

Probablemente, la ventaja práctica más importante que obtienen las industrias dosificando ambos minerales puros por separado es que, de este modo, aseguran una proporción conocida y constante de los mismos.

La constancia de composición que existe en amplias zonas de un mismo macizo granítico hace que la razón cuarzo/feldespato y la razón K_2O/Na_2O varíen entre estrechos límites por lo cual el empleo del granito puede hacer innecesaria la precaución que toman las industrias de dosificar por separado el feldespato y el cuarzo. Además, en la inmensa mayoría de las composiciones de cerámica y de vidrio, se utiliza una razón cuarzo/feldespato superior a la que puede considerarse normal en los granitos. Por esta afortunada circunstancia, en dichas composiciones podría introducirse la totalidad del feldespato - que es el mineral más valioso - en forma de granito, complementando la formulación con cuarzo añadido hasta alcanzar la razón requerida. La posibilidad de utilizar de un modo directo el conjunto feldespato-cuarzo, sin necesidad de separar ambos minerales entre sí, debe logicamente incidir de modo favorable sobre el costo.

La potencialidad de empleo del granito no queda, sin embargo, circunscrita al conjunto feldespato-cuarzo, de razón cuarzo/feldespato análoga a la de la roca natural, sino que es posible separar ambos minerales entre sí, mediante flotación, separación electrostática u otros métodos, para producir feldespatos purificados aptos para usos más específicos.

La separación, entre sí, del cuarzo y del feldespato contenido en el granito puede ser necesaria, o puede no serlo, según los usos a que se destine. Sin embargo, es de preveer que casi siempre sea necesaria la eliminación de las micas coloreadas y de algunos de los minerales accesorios que afectan negativamente a la calidad de esta materia prima.

De acuerdo con este criterio, en el presente trabajo se ha centrado la atención sobre la eliminación de minerales coloreados para obtener unos concentrados blancos de feldespato-cuarzo, y sobre las propiedades tecnológicas de dichos concentrados.

3.-REQUISITOS ESENCIALES QUE DEBEN REUNIR LAS MATERIAS PRIMAS PARA CERAMICA Y VIDRIO.-CARACTERISTICAS DEL GRANITO

Las industrias de cerámica y de vidrio están vivamente interesadas en asegurarse unos suministros de materias primas que reúnan las siguientes condiciones:

3.1.-Abundancia

Es necesaria una gran abundancia para hacer planificaciones de fabricación a largo plazo.

La existencia en España y en otros muchos países, de extensos macizos graníticos hace preveer que, una vez seleccionadas las variedades más idóneas y resueltos los problemas tecnológicos y económicos para su explotación, podrán volcarse en el mercado cantidades prácticamente ilimitadas de esta materia prima.

3.2.-Continuidad en el suministro

La continuidad en el suministro es necesaria para evitar las temidas reformulaciones de emergencia que hay que hacer en las composiciones de cerámica y de vidrio cuando falla el suministro de alguna materia prima habitual en la formulación. En el caso concreto de la cerámica, una reformulación puede llevar aparejada la modificación del régimen de operación de importantes sectores de la fábrica, con los riesgos que ello supone.

La existencia de yacimientos gigantescos de granito puede justificar la instalación de plantas de trituración, molienda, clasificación y purificación que sean lo suficientemente grandes para asegurar unos suministros continuados en las cantidades requeridas.

3.3.-Constancia de calidad

Si se desea mantener constante la calidad de los productos acabados de cerámica y de vidrio, es imprescindible que las materias primas posean también una calidad muy constante. Dada la complejidad de las operaciones de fabricación, y la necesidad de mantener constante el régimen de cada una de ellas, el conjunto actúa como un sistema rígido que transmite al producto final las variaciones de calidad de las materias primas.

Dentro de un mismo macizo granítico es normal hallar una gran constancia de composición mineralógica y química, si no se toman en consideración sus bordes ni las zonas ricas en enclaves. Esta constancia de composición se mantiene en áreas muy extensas, lo cual no es frecuente que ocurra en el caso de las pegmatitas y de los feldespatos filonianos. Por esta razón, si los procesos de trituración, molienda, clasificación y purificación están bien controlados, es de preveer que la materia prima que salga al mercado posea una calidad altamente constante.

3.4.-Disponibilidad de calidades de materias primas adecuadas para cada uso

La gran variedad de productos cerámicos y de vidrio que se fabrican en la actualidad exige disponer de una amplia gama de calidades de las materias primas, que permitan satisfacer, en unos casos, a exigencias muy específicas, y en otros, a exigencias menos específicas, compensadas con precios inferiores.

Aunque dentro de un mismo macizo granítico es de esperar una gran constancia de composición, cuando se consideren macizos distintos, las composiciones mineralógicas y químicas de los granitos suelen ser lo suficientemente distintas para poderlos diferenciar. Esto justifica el que se puede hablar con propiedad de los granitos de unos o de otros lugares geográficos.

El hecho de que existan marcadas diferencias de composición química de unos macizos graníticos a otros, sobre todo en lo que respecta a su fracción feldespática, hace que sea posible la obtención de diversos tipos de feldespatos mediante una adecuada selección de las rocas graníticas de origen. Por otra parte, los propios métodos de tratamiento y purificación también permiten separar diversas fracciones de materia prima feldespática, incluso operando con un solo tipo de granito.

Contando, pues, con la diversidad de composiciones que ofrecen los granitos y con la potencialidad de las variadas técnicas de tratamiento de minerales, es posible obtener una amplia gama de materias primas feldespáticas que satisfaga los múltiples requerimientos de las industrias de cerámica y de vidrio.

3.5.-Disponibilidad de suministro en territorio nacional

Este requisito es altamente deseable para asegurar la rapidez y la flexibilidad en el suministro, que evita la necesidad de adquirir grandes partidas, y también para ahorrar divisas e independizar la fabricación de cerámica y de vidrio de los mercados exteriores de materias primas que son, a veces, inciertos y variables.

Las grandes reservas de granito que posee España en áreas muy diversas hace que sea posible, no solamente la producción de cantidades suficientes para abastecer el mercado interior, si no también seleccionar los emplazamientos geográficos de las plantas de tratamiento de tal modo que la distribución de estas materias primas a las fábricas consumidoras requiera el mínimo de transporte.

Las materias primas feldespáticas son lo suficientemente valiosas para poder soportar los gastos de transporte dentro del territorio nacional, e incluso los de la propia importación. A este respecto conviene recordar que las principales importaciones de feldespato en España provienen de Francia, Sudáfrica, Alemania y Suecia, y que son los yacimientos españoles más importantes, que están situados en Gerona, Galicia y Cordoba, abastecen a industrias situadas en los más alejados lugares del territorio nacional.

4.-GRANITOS, APLITAS Y PEGMATITAS

4.1.-Granitos

El granito es una roca plutónica formada esencialmente por un conjunto de granos cristalinos de feldespatos y de cuarzo, junto con cantidades menores de micas y de otros minerales. La distribución de sus tamaños de grano es bastante constante - salvo casos excepcionales - en toda la extensión de un afloramiento, e incluso en la totalidad de una masa más importante. La roca es de naturaleza enteramente cristalina, sin que pueda apreciarse materia vítrea entre los granos cuando se observa al microscopio.

Los granos poseen una forma exterior limitada por sus propias caras cristalográficas, o más a menudo por superficies cualesquiera, que pueden ser caras cristalográficas de los granos vecinos o incluso superficies irregulares debidas al antagonismo de crecimiento de los granos yuxtapuestos.

En el granito los minerales no están ordenados para producir zonalidades o esquistosidades bien marcadas en áreas extensas.

La casi totalidad del granito está constituida por feldespatos, por cuarzo y por micas. En algunos granitos aparece la hornblenda asociada a la mica negra, o también, en casos más raros, la enstatita, el diopsido, la hiperstena o la riebeckita. Como minerales accesorios pueden presentarse los siguientes: Magnetita, ilmenita, pirita, oligisto, apatito, esfena, rutilo, circón, turmalina, granate, cordierita, andalucita, silimanita, espinela, corindón, epidota y otros. Además pueden existir minerales de alteración, tales como la caolinita, la sericita, la clorita y otros.

En 1951, Fisher (1) hizo un estudio estadístico de 190 granitos y demostró que, en un diagrama triangular de cuarzo-feldespato-mica, se agrupan bastante bien alrededor del punto:

Cuarzo.....	30%
Feldespato.....	62,5%
Mica.....	7,5%

Los óxidos SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , K_2O y Na_2O son los componentes más importantes del granito, hasta tal punto que sus proporciones relativas sirven como base de clasificación de los diversos granitos. Puede decirse que los minerales incoloros o poco coloreados de la roca le imprimen su carácter, mientras que los minerales coloreados, esencialmente ferromagnesianos contribuyen a definir las variedades.

En el año 1933, Daly (2) presentó los resultados analíticos de un elevado número de granitos. Según este autor, la composición de los granitos oscila entre los siguientes límites:

SiO_2	69	-	73%
Al_2O_3	12	-	15%
CaO	0,5	-	2,2%
Na_2O	3,2	-	4,5%
K_2O	2,7	-	4,5%

Según los datos analíticos de Rinne (3), la composición de los granitos se halla comprendida entre los siguientes límites:

SiO_2	64	-	76%, e incluso 61 - 82%
Al_2O_3	8	-	16,5%
CaO	0,1	-	3%
Na_2O	2	-	6%
K_2O	2,7	-	6,5%
$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	8	-	10%
MgO	0	-	4,7%
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$	1,7	-	13%

Según Lacroix (4), en los granitos se pueden distinguir dos grandes categorías: 1) Granitos alcalinos y 2) Granitos alcalino-cálcicos. Los primeros se distinguen por la presencia exclusiva de feldespatos alcalinos (ortosa, microclina, albita) y los segundos por la presencia adicional de plagioclasas cálcicas.

En los granitos alcalinos, el análisis químico no detecta o detecta muy poca cal que pueda atribuirse a los feldespatos,

aunque es posible la existencia de cal en los minerales coloreados. Entre estos granitos, los hiperalcalinos contienen menos moles de Al_2O_3 que moles de la suma $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$, y en ellos se presentan anfíboles o piroxenos alcalinos. Cuando existe más alúmina, los granitos son alcalinos normales, aunque en ellos pueden aparecer anfíboles o piroxenos calco-magnésicos junto a la mica.

Los granitos calco-alcalinos se pueden clasificar de acuerdo con el coeficiente λ de Lacroix, que indica la razón de moles de K_2O a moles de Na_2O . En los granitos perortósicos dicha razón es superior a $5/3$; en los monzoníticos está comprendida entre $5/3$ y $3/5$, y en otras variedades más sódicas, la razón molar $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ puede ser muy inferior a $3/5$.

En el granito existen siempre feldespatos alcalinos: Ortosa, microclina o plagioclasea próxima a la albita, a los cuales, en general, se asocia una plagioclasea calco-sódica, oligoclasea o andesina, o excepcionalmente labrador.

La ortosa y la microclina tienen por fórmula KAlSi_3O_8 . Las plagioclaseas constituyen una serie isomorfa calco-sódica que va de la albita $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ a la anortita $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Según la proporción de albita y anortita, se suele dividir la serie de las plagioclaseas del modo siguiente:

Albita.....	0	- 10%	Anortita
Oligoclasea.....	10	- 30%	"
Andesina.....	30	- 50%	"
Labrador.....	50	- 70%	"
Bytownita.....	70	- 90%	"
Anortita.....	90	-100%	"

Cuando la plagioclasea calco-sódica dominan sobre el feldespato alcalino, el granito pasa a diorita cuarcífera. Si está ausente, se tiene un granito alcalino. Los granitos potásicos y los sódicos se distinguen por la predominancia de feldespato potásico o de plagioclasea alcalina. El feldespato potásico de los granitos es ortosa o microclina, o ambos. La presencia de ortosa o de microclina suele darse de modo sistemático en un macizo granítico dado. Es frecuente que la proporción de ortosa y microclina sea muy constante en todo un macizo.

Los feldespatos potásicos de los granitos tienen con frecuencia aspecto pertítico, y están impregnados de albita u oligoclasa en forma de finísimas zonas irregulares más o menos paralelas, o incluso de manchas irregulares distribuidas de formas diversas.

En los granitos, los feldespatos potásicos no exhiben, por lo general, formas cristalográficas, contrariamente a lo que ocurre con las plagioclasas, que muestran una mayor tendencia a presentarlas.

Las plagioclasas de los granitos aparecen a veces zonadas, mostrando una zona en el borde que es más alcalina que el interior del cristal. Cada plagioclasa se presenta en dos variedades de propiedades ópticas distintas, una de ellas, llamada de alta temperatura, que es propia de las rocas volcánicas, y otra, de baja temperatura, que se encuentra en las rocas metamórficas (5). Las plagioclasas de muchos granitos son de baja temperatura. Tuttle (6) interpreta este hecho como debido a una recristalización terminal del feldespato cristalizado anteriormente en la forma de alta temperatura. Otros autores, como Perrin y Raubault (7) ven en ello la prueba de un modo de formación de la roca granítica enteramente diferente de la cristalización magmática de las rocas volcánicas.

Por evaluaciones estadísticas se ha comprobado que las plagioclasas de las rocas graníticas presentan a menudo la macla de Karlsbad o combinaciones de ésta y de la macla de albita, pero raramente se presentan maclas de albita o de periclina solas, o ausencia de maclas (8) (9).

Los feldespatos graníticos casi nunca son transparentes, sino que, por el contrario, presentan aspecto lechoso. El color de los feldespatos alcalinos varía según el tipo de granito que se considere, y puede ser rosa, amarillo, rojizo, gris o blanco lechoso. El color suele ser debido a diversos tipos de inclusiones, como por ejemplo la inclusión de hematita en algunos tipos de granito rosa. En otros casos el color es debido a la presencia de impurezas en la red cristalina, como es el caso de ciertas microclinas de pegmatitas, cuyo color verde ha sido atribuido a la existencia de hierro ferroso en su red. En general, las plagioclasas son menos coloreadas que los feldespatos alcalinos, y su color

suele variar del blanco al gris oscuro.

Los granitos, según sus variedades, contienen de un 25% a un 40% de cuarzo. Generalmente, los granos de cuarzo se hallan limitados por las caras cristalográficas de los restantes minerales que constituyen el granito, o también están limitados por superficies irregulares, o constituyen agregados de granos sin formas definidas. Algunas veces tienden a tomar la forma bipiramidada, sobre todo en los granitos que contienen micas blancas y minerales neumatolíticos. La presencia de cuarzo bipiramidado es típica de los granitos Rapakivi.

Cuando se observan al microscopio los granos de cuarzo de algún tipo de granito, pueden apreciarse cavidades de algunas micras alineadas, según uno o dos sistemas de planos. En estas cavidades pueden hallarse pequeños cristales aislados o un líquido al que a veces acompaña una burbuja gaseosa. El líquido suele ser una solución acuosa de cloruros alcalinos o bien anhídrido carbónico comprimido.

La transformación $\alpha \rightarrow \beta$ del cuarzo del granito tiene lugar a temperaturas algo más elevadas que en el cuarzo de las riolitas (6). Los granos de cuarzo del granito muestran signos de estar tensionados.

Las micas se hallan presentes en el granito en cantidades que oscilan entre el 3% y el 10%. La mica biotita es más frecuente que la muscovita, y ambas coexisten en muchos granitos. Las micas tienen forma de laminillas y sus tamaños llegan a ser de varios milímetros. Es frecuente que en los granitos exista más de una familia de tamaños de mica.

El nombre "biotita" procede del nombre del físico francés Biot (1774 - 1862), especialista en el estudio de las micas. En 1847 Haussmann utilizó ya este término para designar la variedad de micas magnésicas. En la actualidad el término biotita abarca varios tipos posibles de estructura y una serie química que va desde el extremo magnesiano (flogopita) al ferrífero (annita).

La biotita tiene por fórmula $K(Fe, Mg)_3(OH, F)_2Si_3AlO_{10}$ y la muscovita $KAl_2(OH, Fe)_2Si_3AlO_{10}$. En realidad, estos son dos términos de una familia muy compleja de minerales en cuyas estructuras se pueden alojar iones muy diversos. Algunas micas de las pegmatitas son líticas y fluoradas (lepidolita, zinnwaldita), y otras son titaníferas. Las micas son neumatógenas, formadas en presencia de vapor de agua y, eventualmente en presencia de otros mineralizadores, tales como el fluor. La biotita del granito contiene a menudo inclusiones muy pequeñas de ciertos minerales accesorios del granito, tales como apatito, circón, rutilo, etc.

Es muy frecuente hallar cloritas en los granitos, junto a la biotita o a la hornblenda. Las cloritas han sido formadas por alteración hidrotermal de dichos minerales, y este fenómeno de cloritización puede considerarse como una etapa inicial en el desarrollo de los minerales de la arcilla (10).

La estructura de las cloritas fué propuesta por primera vez por Pauling (11). Posteriormente, McMurphy (12) examinó este mineral con más detalle, confirmó la estructura propuesta por Pauling y proporcionó ulterior información sobre su simetría y dimensiones. Más tarde, Brindley y Robinson (13) hicieron un detallado estudio de la estructura general de las cloritas y de las variaciones estructurales que se observan en los diversos miembros de este grupo.

4.2.-Aplitas y pegmatitas

En los macizos graníticos existen, generalmente numerosos filones que irradian en posición, tanto interna, en las fisuras del granito cerca de su superficie periférica, como externa, en las rocas encajantes. A veces, en lugar de adoptar una disposición radial, siguen alineaciones rectilíneas de fracturas en forma de enjambres paralelos. En otros casos adoptan incluso configuraciones más o menos informes.

Los satélites filonianos del granito son de cuatro clases:

a) Aplitas, pegmatitas y cuarzos neumatolíticos; b) Pórfidos mi-

crograníticos o microdioríticos; c) Lamprófidos y d) Filones hidrotermales metalíferos.

Las aplitas son rocas de grano fino sacaroides, casi desprovistas de minerales coloreados. El término de aplita se utiliza sobre todo, para designar una textura, y así se puede hablar de aplitas graníticas, sieníticas, dioríticas, etc. Las aplitas graníticas están constituidas por los mismos minerales que el granito, con la diferencia de que tienen menos micas. Así pues, pueden considerarse formadas esencialmente por cuarzo y feldespato.

Las pegmatitas, por el contrario, son rocas de grano muy grueso y, atendiendo a su composición, se clasifican también en pegmatitas graníticas, sieníticas, dioríticas, etc. Las pegmatitas graníticas están constituidas esencialmente por los mismos minerales del granito, junto a los cuales existen a veces cantidades importantes de minerales raros, muchos de los cuales tienen un carácter pneumatolítico.

Según J.H. Kemp (14), las pegmatitas graníticas son granitos de grano grueso, en los cuales ciertos cristales, o ciertas masas de un mineral, pueden alcanzar tamaños grandes e incluso enormes. En general, estas rocas se caracterizan además por poseer una o varias particularidades estructurales macroscópicas que no son propias de las rocas ígneas típicas: Compenetración sistemática de dos o más minerales, tales como el cuarzo y el feldespato (pegmatita gráfica); estructura encintada; variedades tapizadas de cristales; gran irregularidad de grano; cambio de composición mineralógica en grandes masas; presencia de minerales que contienen elementos menos comunes, tales como estaño, bismuto, litio, berilio, fluor y boro.

Estos elementos no existen en los minerales de las rocas ígneas normales con tanta profusión como en las pegmatitas, y en estas se hallan a veces constituyendo minerales bien formados, tales como berilo, casiterita, lepidolita, topacio, ambligonita, espadumena, granate, turmalina, apatito, fosfatos de manganeso, etc. Muchos de estos minerales son pneumatolíticos y contienen grupos oxhidrilo y elementos tales como F, Cl, I, P, B, etc., los cuales entran en la constitución de las emanaciones pneumatolíticas.

Las aplitas y las pegmatitas se presentan a menudo asociadas. Según las condiciones de enfriamiento y la rapidez de salida de los elementos volátiles, se pueden formar aplitas, pegmatitas o rocas de textura intermedia.

Otras rocas que aparecen como satélites filonianos del granito son los lamprófidos. Estas rocas son holocristalinas, de grano fino, muy melanocráticas, es decir, poseen abundantes minerales coloreados, y en ellas son especialmente abundantes los minerales neumatógenos, hornblenda y biotita.

Los lamprófidos, lo mismo que las pegmatitas, no son exclusivos de los macizos graníticos. Son facies correspondientes a fases determinadas de la evolución de las rocas plutónicas. Los lamprófidos constituyen la fase de concentración de residuos ferromagnesianos en medio alcalino, y las pegmatitas la fase de concentración de los mineralizadores. En el caso de los granitos, los lamprófidos, por una parte, y las pegmatitas y las aplitas, por otra, han sido considerados como representantes de dos extremos opuestos: Ferromagnesiano y silíceo.

5.-ANTECEDENTES SOBRE EL EMPLEO DEL GRANITO COMO MATERIA PRIMA PARA LA FABRICACION DE CERAMICA Y DE VIDRIO

Las materias primas de cuarzo-feldespato tradicionalmente empleadas por estas ramas de la industria son las pegmatitas y en las arenas de diversos orígenes y purezas. Por ello, es frecuente que en la bibliografía técnica y comercial se haga una clasificación excesivamente esquematizada, y se agrupen las materias primas feldespáticas en feldespatos y pegmatitas, e incluso se lleguen a englobar todas ellas en la denominación única de feldespatos.

Desde el momento en que las industrias de cerámica y vidrio pueden utilizar materias primas de cuarzo-feldespato, tales como los granitos, que son distintas de las tradicionales, ya no hay razón válida para seguir dándoles a todas ellas la denominación de pegmatitas, puesto que, además, esto es conceptualmente falso.

Para subsanar estos errores, caben dos posibilidades: a) Utilizar para cada una de estas materias primas su denominación geológica, lo cual, si se hiciese con precisión y se considerasen las distintas variedades de las rocas, daría lugar a una gran profusión de nombres. b) Utilizar la denominación general de materias primas de cuarzo-feldespato, con independencia de su origen geológico, ya que al usuario le importa la naturaleza y composición mineralógica de la materia prima natural o concentrada que va a utilizar, y no su origen geológico. En esta denominación general entrarían, por supuesto, aparte de las pegmatitas, las arenas, los granitos, las aplitas y cualquier otra roca de cercano parentesco.

Como un ejemplo cualquiera de esta estrechez de criterios que venimos comentando, citaremos el caso de la norma rusa GOST 7030-54 titulada: "Feldespato y pegmatita para cerámica fina", que no discrimina más que entre feldespato y pegmatita. En la Tabla I se exponen las condiciones de composición química que exige a estos materiales la citada norma.

T A B L A 1

Características de composición	Feldespatos		Pegmatita		
	Calidad Primera	Calidad Segunda	Calidad Primera	Calidad Segunda	Calidad Tercera
Contenido en Fe_2O_3 (%). No más de	0,2	0,3	0,2	0,3	0,5
Contenido en K_2O+Na_2O (%). No menos de	12	11	8	8	8
Contenido en CaO (%). No más de	1	1	2	2	2
Contenido en cuarzo (%). No más de	8	10	30	30	30
Razón gravimétrica K_2O/Na_2O (*). No menor que	2	2	2	2	2

(*) Por acuerdo con los usuarios esta razón puede no ser normalizada

T A B L A 2
(Según Kozыrev, V.V., (15))

Características de Composición	Para la Industria Electrocerámica						Para la Industria de Alfarería Fina			
	Feldespatos			Materiales de cuarzo-feldespatos			Feldespatos			
	Calidad Superior	Calidad Primera	Calidad Segunda	Calidad Superior	Calidad Primera	Calidad Segunda	Calidad Superior	Calidad Primera	Calidad Superior	Calidad Primera
Contenido en Fe_2O_3 (%) No más de	0,15	0,20	0,30	0,15	0,20	0,30	0,15	0,20	0,15	0,20
Contenido en K_2O+Na_2O (%). No menos de	13	12	11	8	8	8	8	8	13	12
Contenido en $CaO+MgO$ (%) No más de	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	2,0	2,0	1,5	1,5
Contenido en cuarzo (%) No más de	8	8	10	30	30	30	30	30	8	10
Razón gravimétrica K_2O/Na_2O . No menor que	4,0	3,5	3,0	4,0	3,5	3,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Contenido en $MnO+Cr_2O_3$ (%) No más de	<---Sin normalizar---			<---Sin normalizar---			0,01	0,01	0,01	0,01
Contenido en sustancias extrañas (muscovita, lepidolita, etc.) (%), No más de	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,0	1,0	1,0	1,0

En 1966, Kozyrev (15) sugirió que el título de esta norma debería ser ampliado para dar cabida, no solamente a los feldespatos y a las pegmatitas, sino también a otras rocas feldespáticas, tales como el granito, y a arenas de cuarzo-feldespato, tales como las que acompañan a los caolines. El título de la norma, según Kozyrev, debería ser: "Feldespato y materias primas de cuarzo-feldespato para la cerámica fina". Al mismo tiempo sugirió una mayor severidad al fijar los límites de composición de estos materiales, tal como se indica en la Tabla 2.

El mismo autor cita que en la zona de Vodorazdel'nyi, en el distrito minero de Lyangar existen unas reservas de 4,3 millones de toneladas de granitos leucocráticos, de los cuales es posible obtener un material de cuarzo-feldespato de solamente 0,08% de óxido de hierro y 0,07% de óxido de titanio. En el distrito minero de Lyangar existe otro depósito de granito, en Alyaskitov, cuyo contenido en óxido de hierro varía entre 0,19% y 0,24%.

Según P.A. Borisov (16), existen en la región de Karelia amplios macizos de granitos de microclina que poseen unas magníficas perspectivas de empleo en la industria cerámica. Uno de ellos es el de Varaskun-salm, cerca de Sortaval (Priladozhe), con una reserva estimada de 18 millones de metros cúbicos. Otro es el de Yukovo (Belomorsk), con una reserva de unos 30 millones de metros cúbicos.

P. Bykov (17) describe unos ensayos en fábrica realizados con resultados satisfactorios, para sustituir la pegmatita de Alapaev por granito rosa del área de Shershnev, cerca del macizo granítico de Chelyabinsk, en la composición de una porcelana electrotécnica. Las reservas de granito de Shershnev están calculadas en 6 millones de toneladas. Este granito contiene: Feldespato potásico (principalmente un esqueleto de microclina), 35-40%; plagioclasa (de albita-oligoclasa a oligoclasa-andesina), hasta 25-30%, y cuarzo, hasta 35-40%. La biotita se encuentra en forma de pequeñas hojas o acumulaciones, en cantidades no superiores al 1%. Entre los minerales accesorios existen pequeñas cantidades de circón y titanita, y entre los minerales secundarios, algo de muscovita, clorita, sericita y pirita. El análisis químico de este granito, realizado por el laboratorio de la fábrica, da los

siguientes resultados: SiO_2 , 72,9%; $\text{Al}_2\text{O}_3(+\text{TiO}_2)$, 15,49%; Fe_2O_3 , 0,96%; CaO , 1,46%; MgO , 0,24%; K_2O , 5,50%; Na_2O , 2,66%, y pérdida por calcinación 0,3%.

La fórmula química de la pasta de porcelana elaborada con granito es la siguiente:

0,377 K_2O		
0,318 Na_2O	2,77 Al_2O_3	
0,236 CaO	0,07 Fe_2O_3	11,40 SiO_2
0,069 MgO		

que corresponde a un análisis racional de: Feldespato, 34,8%; caolinita, 47,5% y cuarzo 17,7%.

Las propiedades eléctricas y mecánicas de los aisladores de suspensión fabricados con esta pasta experimental a base de granito de Shershnev son superiores a las requeridas por la norma rusa GOST 6490-53, y exceden también a las de las porcelanas fabricadas con pegmatita de Alayaev. El trabajo realizado en esta fábrica de aisladores de los Urales del Sur demuestra que es posible utilizar los granitos rosa de Shershnev como fuente de material feldespático en la fabricación de aisladores de porcelana para alta tensión.

En relación con la creciente demanda de materiales feldespáticos, Meitina y Lur'e (18) han realizado una investigación preliminar de los granitos del macizo de Buronsk con el fin de descubrir las variedades que pudieran ser adecuadas, en forma natural o purificada, para su empleo por las industrias de la cerámica y del vidrio. El estudio más detallado ha sido hecho sobre el macizo granítico de Tseisk cuyas reservas en albitofiros se estiman en unos 2,8 millones de toneladas. En esta roca, el principal feldespato es la albita. La composición química del albitofiro investigado es la siguiente: SiO_2 , 76,69%; Al_2O_3 , 14,97%; Fe_2O_3 , 0,85%; CaO , 0,75%; MgO , 0,50%; SO_3 , trazas; K_2O , 1,86%; Na_2O , 3,93%, pérdida por calcinación, 0,16%. Las investigaciones mineralógicas han dado para esta roca la siguiente composición: Albita, 36,7%; microclina, 11,8%; cuarzo, 44,2%; clorita, 2,9%; muscovita, 0,5%; sericita, 4,4% y algo de limonita.

Los autores han demostrado que por molienda se produce una acumulación de óxido de hierro en las fracciones finas del albitofiro. En la fracción inferior a 75 micras se acumula un 25% del óxido de hierro presente en la roca. El 46,3% del óxido de hierro esta integrado en residuos inseparables presentes como finas inclusiones intercristalinas, lo cual hace que aún con varios tratamientos de purificación no se haga descender el contenido en óxido de hierro por debajo de 0,37%. Con este contenido en óxido de hierro, la roca purificada queda clasificada como una pegmatita de tercera calidad, según la norma GOST 7030-54. El análisis químico de este granito de Tseisk, después de purificado, es el siguiente: SiO_2 , 77,10%; Al_2O_3 , 14,10%; Fe_2O_3 , 0,40; CaO , 0,96%; MgO , 0,62%; SO_3 , trazas; K_2O , 23,4%; Na_2O , 4,20%; pérdida por calcinación, 0,24%.

En 1965, Pekki y Sviridenko (19) describen un trabajo del Instituto de Geología (Petrozavodsk) orientado a conocer las posibilidades de aprovechamiento de los granitos del macizo de Pitkyarantsk como fuente de materia prima feldespática. Este macizo está situado al noroeste del lago Ladozhe y cubre un área de unos 3.000 Km^2 .

Cuando se hizo el estudio geológico de esta zona en 1961-1963, se vió que existe una intrusión compleja de varias fases. Las cinco fases halladas, de más antigua a más moderna, son: 1) Vyborgita; 2) Granito biotítico de grano uniforme; 3) Piterlita; 4) Granito biotítico de grano irregular, y 5) Granito Rapakivi ovoide grueso con una masa básica de grano fino. Los granitos de cada intrusión muestran sus características específicas en cuanto a composición química y mineralógica. Todas las variedades de granitos Rapakivi del macizo de Pitkyarantsk son granitos leucocráticos de feldespato potásico. Su característica común en cuanto a composición química es su bajo contenido en CaO (menos del 2%) y la predominancia de K_2O sobre Na_2O . La diferencia que existe entre las distintas variedades de granito Rapakivi es su razón de álcalis. Los granitos de cada una de las intrusiones poseen una razón $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ muy definida, que varia entre límites estrechos.

En las vyborgitas la razón media K_2O/Na_2O es algo superior a 2; en los granitos de grano uniforme es 1,6; en las piterlitas y en el granito Rapakivi ovoide grueso con la masa principal finamente dispersa, la razón K_2O/Na_2O es 1,85. Sin embargo, en el granito biotítico, de grano irregular se observan bruscas variaciones de esta razón, que puede oscilar entre 0,9 y 2,6.

En este gran macizo granítico, las variedades más interesantes como fuente de material feldespático rico en óxido de potasio son las vyborgitas y las piterlitas, aunque, en las condiciones concretas de este macizo, parecen más aceptables desde el punto de vista económico las piterlitas, cuyas reservas se elevan a unos 50 millones de toneladas.

En el Instituto Giproninemetallorund, de Leningrado, T.G., Prokop'eva ha estudiado los modos más adecuados para purificar estos granitos y ha llegado en unos casos a obtener concentrados con un 0,20% de Fe_2O_3 y rendimientos del 65,5%, y en otros, concentrados con 0,15-0,20% de Fe_2O_3 y rendimientos del 71 al 85%.

Los concentrados obtenidos de estos granitos Rapakivi poseen 0,2% de Fe_2O_3 ; 9,13% de $K_2O + Na_2O$; 1,19% de CaO y 29% de cuarzo libre. Estos valores, según la norma rusa GOST 7030-54, acreditan a los concentrados de granito Rapakivi como pegmatita de primera calidad.

Estudios cerámicos posteriores realizados con estos concentrados de granito Rapakivi han demostrado su aptitud para la fabricación de aisladores eléctricos para alta tensión. La pasta cerámica ensayada tenía como base la empleada en una industria, y en ella se introdujo el concentrado de granito como componente feldespático. Los valores obtenidos para sus propiedades eléctricas aparecen en la Tabla 3.

En dicha Tabla puede verse que, con la excepción del voltaje de ruptura, la porcelana experimental fabricada con concentrados de granito Rapakivi cumple las condiciones de la norma rusa OII 643000-62 para aisladores de alta tensión. El bajo valor del voltaje de ruptura lo justifican los autores por el hecho de no haber tratado a vacío la pasta de porcelana. La experiencia adquirida en

T A B L A 3

(Según Pekki, A.S. y Sviridenko, L.P. (19))

Propiedades electricas	Exigencia de la norma rusa OII 643000 - 62	Valores obtenidos con la pasta que contiene granito Rapakivi
Voltaje de ruptura a frecuencia de 50 cps en kv. eif/mm.	No menos de 30	26,82
Tangente del ángulo de pérdidas die- léctricas a una frecuencia de 50cps	No más de 0,030	0,0265
Permeabilidad dieléctrica a una fre- cuencia de 50 cps	No más de 7,0	5,87
Resistencia específica de volumen en OHMS	No menos de 1×10^{12}	$3,3 \times 10^{13}$

T A B L A 4

Area	Total de alcalis (%)	K_2O/Na_2O	Fe_2O_3 (%)	CaO (%)	Sílice libre (%)
Mikhailovsk	8,00	1,36	2,78	1,39	26,02
Ala-Noskua	8,45	1,92	3,12	1,42	27,19
Petrovka	8,50	1,83	2,79	1,60	23,95
Kaipola	8,50	1,83	2,97	1,75	22,92
Sopka No. 90	8,40	1,80	2,66	1,51	25,64

otras pastas indica que el tratamiento a vacío hace aumentar el voltaje de ruptura en un 15-20%.

Los estudios preliminares sobre granitos Rapakivi del macizo de Pitkyarant'sk indican que algunas variedades de esta roca pueden ser utilizadas para obtener un concentrado de material de cuarzo-feldespatos que cumple la norma GOST 7030-54 para cerámica fina, como material de primera calidad. Además se ha comprobado que dichos concentrados permiten obtener porcelana eléctrica para alta tensión que cumple con la norma OII 643000-62.

Según Pekki y Sviridenko, las condiciones excepcionalmente favorables de extracción y transporte de este yacimiento y las reservas prácticamente ilimitadas (cientos de millones de toneladas) hacen que estos granitos Rapakivi del macizo de Pitkyarant'sk constituyan la fuente más prometedora de materiales de cuarzo-feldespatos para la industria cerámica, electrocerámica y de abrasivos.

En 1965, Khakham (20) publicó un artículo sobre la posibilidad de empleo en la industria cerámica de los granitos Rapakivi de la región de Vyborgsk, en el área de Leningrado.

En la Tabla 4 se presentan los datos analíticos de las muestras industriales de granito extraídas de cinco localidades, con el fin de investigar sus posibilidades de purificación.

El granito de Mikhailovsk es de tipo porfírico, con una masa de fondo de grano fino; el de Ala-Noskua es traquítico, y los de las otras áreas son profiricos de grano grueso (vyborgitas).

Durante las operaciones de enriquecimiento se produce una elevación de la razón K_2O/Na_2O , debido en parte a que la plagioclasa, por molienda, se rompe con más facilidad que la microclina.

Los ensayos de purificación de estos granitos, realizados en el Instituto de Investigación de Leningrado para el Tratamiento Mecánico de Minerales (Mekhanobr), han demostrado que se pueden obtener concentrados feldespáticos clasificables como feldespato de primera calidad, según la norma GOST 7030-54.

Con el concentrado del granito de Ala-Noskua, el Instituto GIE-KI ha realizado ensayos industriales de fabricación de porcelana eléctrica para alta tensión, y la porcelana obtenida satisface las exigencias de la norma OII 643000-62.

Los ensayos realizados para concentrar el producto en microclina han dado como resultado la elevación de la razón K_2O/Na_2O , desde unos valores originales comprendidos entre 1,80 y 1,90 hasta valores de 3,40 a 5,10. Al mismo tiempo se ha obtenido un concentrado de plagioclasa cuya razón K_2O/Na_2O oscila de unos granitos a otros entre 0,13 y 0,30. Los concentrados de microclina, con contenidos en Fe_2O_3 de 0,08 a 0,11%, pueden considerarse como feldespatos de primera calidad, y los concentrados de plagioclasa, con contenidos en Fe_2O_3 de 0,25% a 0,34% (con excepción del granito de Petrovka, que alcanza un 0,53%), pueden clasificarse como pegmatitas de segunda y tercera calidades según la norma GOST 7030-54 para uso en cerámica de construcción cerámica sanitaria, loza y porcelana, y al mismo tiempo cumplen las exigencias de la norma rusa TU 169-54 relativa a pegmatitas para la industria del vidrio.

Los granitos Rapakivi que han sido objeto de este estudio son muy abundantes y se hallan en regiones relativamente próximas a Leningrado, que es un importante centro de producción de aisladores eléctricos de abrasivos y de artículos de loza y porcelana.

La industria vidriera es una gran consumidora de materias primas feldespáticas, como puede verse en las previsiones de consumo en la Unión Soviética, citadas por Kozyrev (21) para el quinquenio 1966-1970 (Tabla 5).

Según estos datos, las previsiones de consumo de materias primas feldespáticas por la industria vidriera rusa en el año 1966 eran de un 77,37% del total, y en el año 1970, de un 70,97%. Posteriormente, en 1966, el mismo Kozyrev (22) da un valor aún mayor (1.169.000 toneladas) para la demanda de materias primas feldespáticas por la industria vidriera, prevista para el año 1970.

Las exigencias de calidad para las materias primas feldespáticas destinadas a la fabricación de diversos tipos de vidrios, decrecen según el siguiente orden: Vidrio para usos electrónicos en vacío, vidrio plano, recipientes transparentes y otros tipos de vidrio incoloro, fibras de vidrio y recipientes de color verde, tubos resistentes al calor y aisladores de vidrio.

T A B L A 5

PREVISIONES DE CONSUMO DE MATERIAS PRIMAS FELDESPATICAS
EN LA UNION SOVIETICA (Según Kozyrev, V.V. (21))

Sector Industrial	Año 1966 (toneladas)	Año 1970 (toneladas)
Porcelana y loza	50.000	90.000
Porcelana electrotécnica	67.000	112.000
Cerámica para la construcción	95.000	210.000
Abrasivos	13.000	21.000
Vidrio	769.000	1.059.000

T A B L A 6

CARACTERISTICAS DE COMPOSICION DE MATERIAS PRIMAS FELDESPATICAS PARA DIVERSOS TIPOS DE VIDRIO (Según Kozyrev, V.V. (22))

Características de composición	Vidrio para Electrovacio	Vidrio plano	Recipientes y diferentes tipos de objetos de vidrio incoloro	Fibras de vidrio y recipientes de color verde
Contenido en SiO_2 (%). No más de	65		Sin normalizar	
Cuarzo incluido (%). No más de	8		Sin normalizar	
Al_2O_3 (%). No menos de	20	14	14	14
$\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ (%). No menos de	12	7,5	7,5	7,5
CaO (%). No más de	0,6		Sin normalizar	
Fe_2O_3 (%). No más de	0,07	0,2	0,3	Sin normalizar

En la Tabla 6 se exponen los requisitos de composición química exigidos en la Unión Soviética a las materias primas feldespáticas que han de ser usadas en la fabricación de diversos tipos de vidrios (22).

Entre los años 1962 y 1964, la Autoridad Minera de Liangar (23) hizo una exploración de los granitos leucocráticos de Vodorazdel'nyi con vistas a satisfacer las necesidades de materias primas feldespáticas de alto contenido en óxido de potasio, de las industrias de aisladores eléctricos y de abrasivos. Estudios posteriores pusieron de manifiesto que estos granitos constituyen una materia prima feldespática adecuada para la fabricación de vidrio.

Los granitos leucocráticos de este depósito son de color claro y tienen grano fino o medio. Sus componentes principales son: Microclina, 25-43%; plagioclasas, 25-35%; cuarzo, 25-38% y biotita, 1,5 - 3%. Los minerales secundarios son: calcita, sericita, clorita y muscovita. Como minerales accesorios se han detectado: circón, apatito, esfena, molibdenita, pirita, calcopirita y pirrotina.

Las reservas estimadas son las siguientes: 3,5 millones de toneladas de granito con razón K_2O/Na_2O igual a 2,18; 800.000 toneladas con razón 2,41 y 13,1 millones de toneladas con razón 1,78.

Con el fin de facilitar la producción de materias primas potásicas para la industria vidriera, se propuso añadir una nueva categoría en la norma que regula la calidad de las materias primas feldespáticas para la industria del vidrio. Esta nueva calidad habría de ajustarse a las siguientes condiciones: $K_2O + Na_2O$, no menos de 8%; K_2O/Na_2O , no menor de 2; Al_2O_3 , no menos de 14%; Fe_2O_3 no más de 0,15%.

En la producción de vidrio para electrovacío se emplean feldespatos de alta calidad. Según Revnivitsev, Peskov y Khorobrykh (24), el Instituto Estatal de Investigación para Vidrio de Electrovacío ha elaborado una especificación técnica para el feldespato dedicado a este uso, en la cual se señalan los siguientes límites de composición: Fe_2O_3 , no más de 0,07%; CaO , no más de 0,6%; cuarzo libre, no más de 0,8%. Estos mismos autores indican que los gra-

nitos de Takobsk, Asia Central, que poseen un contenido original en Fe_2O_3 de 1,1%, han podido ser purificados hasta 0,05 - 0,06% de Fe_2O_3 , lo cual es muy estimable si se tiene en cuenta que en la red cristalina de los feldespatos de este granito ya existe un 0,026% de Fe_2O_3 .

En el mencionado Instituto se ha estudiado la pegmatita de Zabaikal, y partiendo de ella se han obtenido unos concentrados feldespáticos que cumplen los requisitos para ser usados en la producción de vidrio para electrovacío. Los primeros cálculos técnicos y económicos han demostrado que el coste de una tonelada de feldespato para este uso, así obtenido, no es superior a unos 15 rublos, mientras que los precios existentes entonces para el feldespato de primera calidad oscilaban entre 30 y 35 rublos/tonelada. Revnivitsev, Peskov y Khorobrykh mencionan que se halla en marcha (1967) un plan de ensayos semiindustriales acerca de esta tecnología.

Otro importante uso industrial del granito que se está investigando en la Unión Soviética durante estos últimos años es el de servir como materia prima para la fabricación de materiales petrográficos. Estos productos obtenidos por colaje de rocas fundidas, se elaboran normalmente a partir de silicoaluminatos fundidos muy ferruginosos (12-15%), o bien a partir de fundidos pobres en óxido de hierro. En el primer caso se emplean rocas ígneas básicas (basalto, diabasa) con contenidos en sílice de hasta un 50%. En el segundo caso se parte de mezclas sintéticas de contenido global en sílice que oscila entre 56 y 60%.

Los productos petrográficos de basalto tienen alta resistencia química y mecánica, pero baja resistencia al choque térmico, lo cual dificulta la fabricación de piezas muy gruesas.

Los productos obtenidos a partir de fundidos de bajo contenido en óxido de hierro tienen mayor resistencia al choque térmico, pero debido a la baja capacidad de cristalización de los fundidos ácidos, se complican los procesos industriales de fabricación.

En los laboratorios de petrología del Instituto de Investigación Minera (NIGRI) y en el Instituto de Problemas de Colaje (IPL) de la Academia de Ciencias de la Ukr. S.S.R., se han llevado a cabo estudios para obtener nuevos tipos de fundidos de bajo contenido en óxido de hierro, utilizando granito como materia prima mayoritaria. Khan, Bykov, Ladokhin, Bogatyreva y Panyushkin (25) presentan datos de un estudio comparativo de productos petrográficos obtenidos a partir de fundidos de basalto y de otros obtenidos a partir de fundidos de bajo contenido en óxido de hierro en cuya composición interviene el granito (55-70%) junto con escorias de alto horno (30-45%). Las resistencias a la abrasión y al ataque con ácido sulfúrico son prácticamente las mismas en ambos productos, pero en los obtenidos con granito, la resistencia al agrietamiento durante la fabricación es mayor, lo cual permite obtener grandes piezas moldeadas por colaje, cuya fabricación sería casi imposible utilizando fundidos petrográficos ordinarios.

Stamboliev, Stojanov y Sapunov (26) han descrito una roca granítica yugoslava empleada por las industrias de cerámica, vidrio y esmaltes, y cuya calidad es muy uniforme. Los análisis químicos de muestras de una cantera han dado el siguiente resultado: SiO_2 , 68,12% (0,31); Al_2O_3 , 20,41% (0,24); Na_2O , 9,22% (0,13), siendo los valores entre paréntesis la desviación standard. Dichos autores han estudiado también el comportamiento de fusión de esta roca y su régimen de dilatación-contracción hasta 1.150°C.

Los ensayos realizados en 1964 por Potuzak y Chour (27) han demostrado que es posible obtener económicamente feldespatos comerciales de alta calidad a partir de los granitos de la región de Liberec, Checoslovaquia.

También los autores norteamericanos Hill, Kenworthy, Ritchey y Gerard (28), en 1969, estudiaron la posibilidad de recuperar feldespato y cuarzo de los granitos. Los ensayos de laboratorio permitieron realizar recuperaciones de feldespato y cuarzo de aproximadamente un 80%, siendo por lo general la riqueza de cada fracción superior al 95%.

En 1966, Claude (29) publicó en Industrie Céramique una breve nota sobre la posibilidad de utilizar el granito en la industria cerámica, dada la abundancia de esta roca, sobre todo en las regiones de Morvan, Auvergne y Bretagne. Cita como ejemplo la composición química de un granito de Bretagne: SiO_2 , 66,9%; Al_2O_3 , 14%; TiO_2 , 0,28%; Fe_2O_3 , 4,45%; CaO , 2,58%; MgO , 2,13%; K_2O , 4,16%; Na_2O , 3,21%; Cr_2O_3 , 0,03%; Mn_3O_4 , 0,05%; pérdida por calcinación, 0,87%.

El mencionado autor ha realizado purificaciones magnéticas de diversos granitos para separar la biotita. Los concentrados de cuarzo-feldespatos resultantes de la purificación funden dando botones blancos análogos a los de otros feldespatos comunes.

6.-GRANITO UTILIZADO COMO BASE PARA EL PRESENTE ESTUDIO

6.1.-Elección y justificación

De la gran diversidad de granitos que existen en nuestro país, se han seleccionado para este estudio dos variedades de la zona central de España, las cuales, aunque guardan entre si gran analogía química, difieren notablemente en cuanto a su textura, ya que una tiene textura fina y la otra gruesa. La parte fundamental del estudio ha sido realizada únicamente con el granito de textura fina, por considerarse innecesario duplicar toda la experimentación con el granito grueso, que tiene análoga composición.

La selección de este tipo de granito se ha hecho atendiendo a las siguientes razones:

1.-Tiene una composición química suficientemente favorable para justificar su posible utilización como materia prima en las industrias de cerámica y de vidrio.

Es probable que en nuestro país existan otro tipos de granitos que posean una composición más favorable, pero el objetivo del presente trabajo no ha sido el explorar la rica potencialidad de los granitos españoles, sino demostrar que dichos granitos - representados por una variedad bien definida y ampliamente conocida - pueden ser utilizables como materia prima para las industrias de cerámica y de vidrio.

2.-La variedad de granito seleccionada existe en cantidades practicamente ilimitadas, y los exámenes de visu realizados en amplias zonas - confirmados después por la experimentación - han demostrado que su composición es suficientemente constante para una posible aplicación industrial.

3.-Este granito es representativo de una comarca absolutamente familiar para los geólogos, quienes lo han estudiado en repetidas ocasiones.

4.-La zona seleccionada reúne las condiciones necesarias para ser potencialmente interesante desde el punto de vista de una futura explotación industrial.

Concurriendo, pues, las anteriores circunstancias, se ha considerado oportuno y justificado el concentrar el trabajo experimental sobre el granito de esta zona, en la convicción de que

los resultados obtenidos pueden ser aplicables, en lo fundamental, a otros tipos de granitos.

6.2.-Situación y naturaleza

El granito elegido puede considerarse como representativo del plutón granítico-granodiorítico de La Cabrera y ha sido objeto de numerosos estudios geológicos, entre los cuales destaca la memoria explicativa de la Hoja Nº 484 del Mapa Geológico de España, editada en 1958 por el Instituto Geológico y Minero, y redactada por el Ing. D.T. Febrel y por los Dres. José María Fuster y F. de Pedro.

En la citada memoria se hace la siguiente descripción de estas rocas: "Las rocas plutónicas del macizo de La Cabrera, que se extienden por las zonas surorientales de la Hoja de Buitrago son, en general, bastante homogéneas desde el punto de vista petrográfico. Estas rocas se han denominado en la literatura geológica hasta ahora publicada con el apelativo general de granitos, pero en realidad se trata de una serie rocosa en donde simultaneamente existen granitos calcoalcalinos, adamellitas y granodioritas, con mayor dominio de estos últimos términos que de los granitos propiamente dichos. En efecto, de los dos feldespatos siempre existentes en estas rocas, la plagioclasa con mucha frecuencia supera al feldespato potásico en proporción cuantitativa. La proporción de An del mismo feldespato calcoalcalino es también por término medio, más elevada de la que corresponde a los granitos propiamente dichos.

La distribución sobre el terreno de estas tres clases de rocas plutónicas, que están ligadas además por términos de tránsito, resulta prácticamente imposible, y por ello, en el mapa geológico, toda la extensión de rocas plutónicas se ha marcado con una sola denominación (serie granitos-granodioritas).

Estas rocas, sobre el terreno, se reconocen en conjunto con gran facilidad, tanto por su estructura como por la morfología y formas erosivas características, y sólo en algunas zonas, en la banda de contacto con los neises glandulares y migmatíticos, pueden plantearse dudas, a consecuencia de la aparición de una banda de rocas intermedias con caracteres estructurales mixtos

entre las rocas graníticas-granodioríticas y el neis. Sin embargo, aún en esta banda difusa de granitos néisicos o neises graníticos, pueden encontrarse caracteres estructurales que, en conjunto, pueden diferenciarla, por un lado de las rocas plutónicas típicas, y por otro, de los neises glandulares y migmatíticos que forman el resto de la Hoja. En el plano se han marcado estas rocas de tránsito como granitos periféricos de grano fino".

Los mismos autores dicen más adelante: "El conjunto de las rocas del macizo de La Cabrera es de grano medio o grueso, pero con mucha frecuencia aparecen zonas o bandas, de grano más fino, casi aplíticas, en general más claras de coloración y más pobres en minerales micáceos.

El granito que en nuestro estudio denominamos grueso es quizá el más representativo del plutón, y el que llamamos fino tiene una textura más gruesa que los diversos tipos de aplitas que se encuentran en la facies marginal.

En la Tabla 7 se presentan algunos datos analíticos extraídos del Cuadro III de la memoria de la mencionada Hoja No. 484. En ella pueden verse las composiciones químicas de diversos tipos de granitos de este plutón.

T A B L A 7

ANALISIS QUIMICO DE DIVERSOS TIPOS DE GRANITOS (SEGUN FEBREL, D.T., FUSTER, J.M^a Y DE PEDRO, F., MEMORIA EXPLICATIVA DE LA HOJA 484 DEL MAPA GEOLOGICO DE ESPAÑA)

	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	72,95	73,76	74,71	75,92	76,00	76,41
Al ₂ O ₃	13,34	12,72	12,47	13,91	12,96	13,13
Fe ₂ O ₃	0,82	0,97	1,13	0,46	0,25	0,08
FeO	1,27	1,75	1,05	0,61	0,65	0,27
MnO	0,08	0,03	0,07	0,08	0,03	Indic.
MgO	0,35	0,28	0,33	0,04	0,08	0,04
CaO	1,81	0,73	0,89	0,18	0,90	0,09
Na ₂ O	3,05	4,34	3,13	3,24	3,52	2,44
K ₂ O	5,17	4,59	5,92	4,55	4,97	6,78
TiO ₂	0,20	0,23	0,06	Indic.	Indic.	Indic.
P ₂ O ₅	0,09	0,07	0,06	0,08	0,07	0,06
H ₂ O ⁺	0,48	0,55	0,33	0,50	0,42	0,18
H ₂ O ⁻	0,08	0,08	0,09	0,13	0,06	0,08
Total	99,69	100,10	100,24	99,70	99,91	99,56

- 1.-Granito de grano grueso homogéneo (Anal.F. de Pedro)
- 2.-Granito de grano fino con biotita orientada (Anal. F. de Pedro)
- 3.-Granito de grano fino con biotita orientada (Anal. F. de Pedro)
- 4.-Granito pegmatítico (Anal. F. de Pedro)
- 5.-Granito aplitico (Anal. F. de Pedro)
- 6.-Granito aplitico (Anal. E. Ibarrola y P. Lobato)

7.-TOMA DE MUESTRAS

La toma de muestras se ha realizado en cuatro etapas:

7.1.-Primera etapa

Muestreo profuso (17 muestras) del emplazamiento de una gran cantera, que llamaremos cantera principal, en un area que puede estimarse en unos 10.000 m², con el fin de apreciar las variaciones de composición existentes en la misma. Esta cantera está situada en la parte central del plutón, sobre el eje Madrid-Burgos. El granito de esta cantera es de textura fina, y en adelante será llamado Granito F.

7.2.-Segunda etapa

Muestreo de seis pequeñas canteras, situadas con respecto a la anterior en un área ampliada de aproximadamente 1 Km². Se ha realizado este muestreo para conocer la variación composicional que habría en un área suficientemente amplia para albergar una gran explotación. Los granitos de estos lugares son de textura fina, y han sido denominados Granitos F₁ a F₆.

7.3.-Tercera etapa

Toma de dos muestras aisladas de granito grueso en dos localidades muy alejadas entre sí y de la llamada cantera principal. Estos granitos han sido denominados G y L respectivamente.

7.4.-Cuarta etapa

Muestreo en amplias zonas del plutón, incluyendo aplitas de la facies marginal.

Estos dos últimos muestreos han sido realizados con el fin de lograr una visión general de la composición de los diversos tipos de granitos y de aplitas que existen en este plutón.

En el esquema de la fig. 1 se señalan las situaciones relativas, las texturas y las denominaciones de las muestras tomadas en las tres primeras etapas del estudio.

Los granitos de los lugares G y L son de textura gruesa, y los del lugar F, de textura fina. El granito F, de la cantera principal, es el que ha servido de base a esta investigación. El granito G ha sido elegido como representante de la variedad de textu-

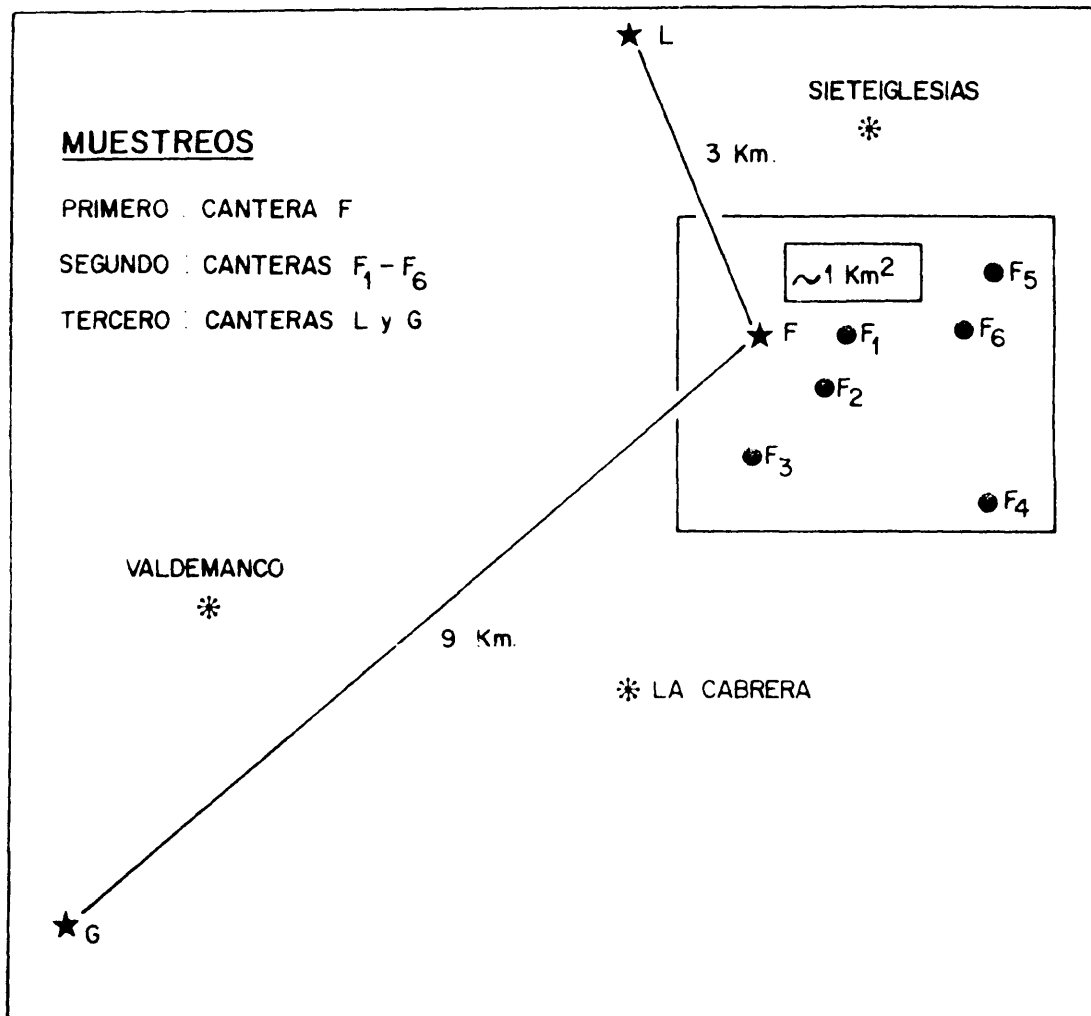


Fig. 1.-Esquema de la situación relativa de las muestras de granito tomadas en los tres primeros muestreos

ra y como tal ha sido también sometido a diversos estudios. De las restantes muestras de granitos y aplitas sólo se ha estudiado su composición química.

Todas las muestras han sido tomadas en canteras, y se ha procurado que los trozos estén limitados por superficies frescas de reciente fractura, y no tengan signos aparentes de meteorización.

7.5.-Situación geográfica de las muestras tomadas

En la fig. 2 se presenta de modo esquemático la situación geográfica de todas las muestras tomadas, y ahora, a continuación, se indica la naturaleza de cada muestra y el lugar donde ha sido tomada.

Muestras F

Diecisiete muestras de granito fino tomadas en el ámbito de una cantera situada entre los Kms. 63 y 64 de la carretera Madrid-Burgos.

Muestras F₁ a F₆

Seis muestras tomadas en un área de aproximadamente 1 Km², dentro de la misma zona en que han sido tomadas las muestras F. Granito fino.

Muestra L

Entre los Kms. 67 y 68 de la carretera Madrid-Burgos. Granito grueso.

Muestra G

Entre los Kms. 6 y 7 de la carretera de Cabanillas a Bustarviejo. Granito grueso.

Muestra 2

Entre los Kms. 4 y 5 de la carretera de Cabanillas a Bustarviejo. Cantera de Navalchorrillo. Granito grueso.

Muestra 3

Km. 6 de la carretera de Cabanillas a Bustarviejo. Granito grueso.



Vista panorámica del área de canteras atravesada
por la carretera nacional de Madrid a Burgos



Vista parcial de la cantera principal



Vista panorámica del área de canteras en la que pueden apreciarse varias de ellas



Vista parcial de una pequeña cantera en explotación aún muy superficial



Vista próxima de bloques de granito
arrancados en una pequeña cantera.



Vista parcial de una pequeña cantera



Bloques de granito arrancados de la cantera principal



Gravilla de granito de la cantera principal utilizada para la prueba industrial de purificación

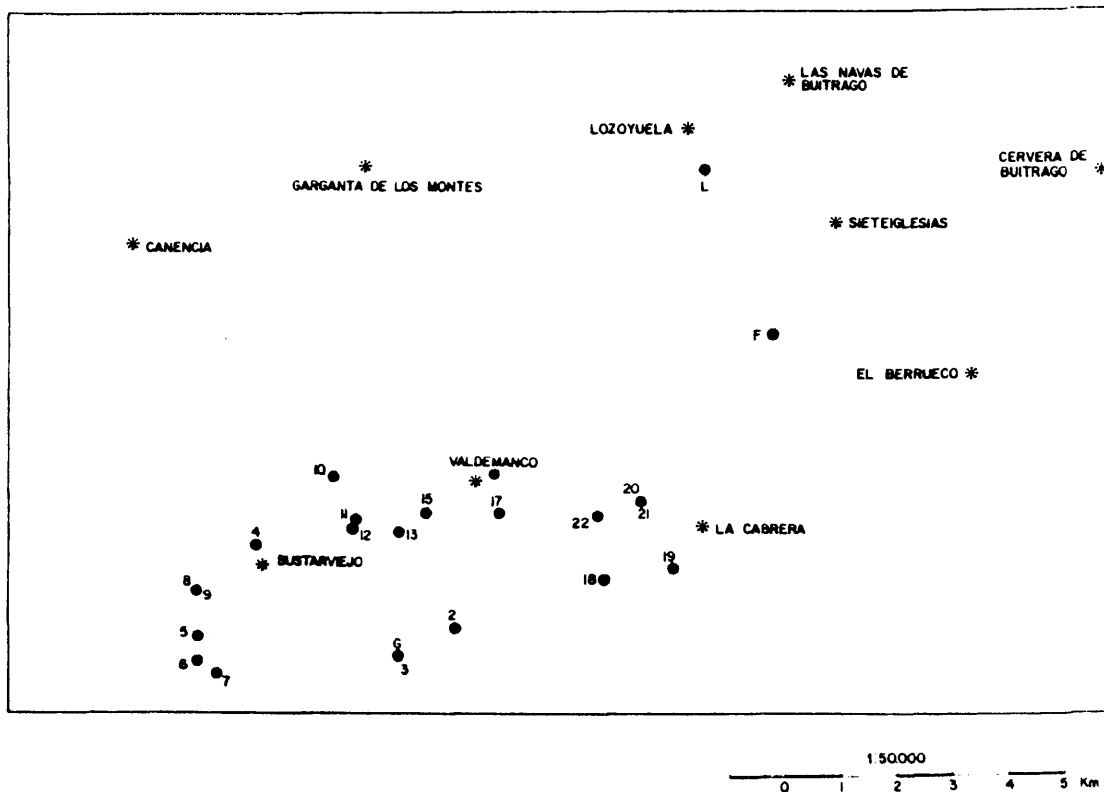


Fig. 2.-Situación geográfica de las muestras de granito y aplitas incluidas en el presente estudio.

Muestra 4

Cantera de Bustarviejo. Material granítico alterado

Muestra 5

Monte Cabeza de Arcón. Facies marginal. Aplita.

Muestra 6

Entre Cabeza de Arcón y El Pendón, Granito Grueso.

Muestra 7

Canteras entre Cabeza de Arcón y El Pendón. (7G.) Granito grueso. (7A) Aplita.

Muestra 8

Cantera en el Km. 9 de la carretera de Bustarviejo a Miraflores Nivel superior. Material granítico alterado.

Muestra 9

Cantera en el Km. 9 de la carretera de Bustarviejo a Miraflores. Nivel inferior. Material granítico alterado.

Muestra 10

Monte Mondalindo. Facies marginal. Granito aplítico.

Muestra 11

Cantera situada entre los Kms. 8 y 9 de la carretera de Valdemanco a Bustarviejo. Granito grueso.

Muestra 12

Otra cantera situada entre los Kms. 8 y 9 de la carretera de Valdemanco a Bustarviejo. Granito grueso.

Muestra 13

Cantera junto al Km. 8 de la carretera de Valdemanco a Bustarviejo. Granito grueso.

Muestra 15

Cantera junto al Km. 7 de la carretera de Valdemanco a Bustarviejo. Aplita.

Muestra 16

Proximidades de Valdemanco. Granito grueso.

Muestra 17

Cantera situada entre los Kms. 4 y 5 de la carretera de La Cabrera a Valdemanco. Granito de tamaño medio.

Muestra 18

Cerca del Km. 2 de la carretera de La Cabrera a Valdemanco.
Granito fino.

Muestra 19

Cerca del Km. 1 de la carretera de La Cabrera a Valdemanco.
Granito fino.

Muestra 20

Cantera en el camino de La Cabrera al Convento de San Antonio.
Falda del Caucho Gordo. Granito grueso.

Muestra 21

Otra cantera próxima a la anterior. Granito fino

Muestra 22

Cerca del Convento de San Antonio. La Cabrera. Aplita.

8.-ANÁLISIS QUÍMICO Y MINERALÓGICO

8.1.-Primer muestreo (Granito fino (Granito F))

8.1.1.-Análisis químico

En el análisis químico de las muestras de granito, los óxidos alcalinos han sido determinados por fotometría de llama, los óxidos de calcio, magnesio y aluminio por complexometría, los óxidos de hierro y de titanio por fotocolorimetría con ácido sulfosalicílico y agua oxigenada respectivamente, y la sílice ha sido determinada por gravimetría, previa insolubilización clorhídrica y posterior purificación fluorhídrica.

En las Tablas 8-1, 8-2 y 8-3 se exponen los resultados obtenidos en el análisis de las diecisiete muestras. En dicha Tabla puede verse que la roca en cuestión tiene una composición que corresponde a la de un granito alcalino típico.

La suma de Na_2O y K_2O es de 8,07%; el contenido en Al_2O_3 es ligeramente inferior a 14% (13,48%); la suma de CaO y MgO queda por debajo del 1,5% (1,11%); el contenido en óxido de hierro, expresado como Fe_2O_3 , es del 1,12%, y la razón gravimétrica $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ es de 1,40.

Como puede apreciarse, las variaciones de composición halladas son pequeñas, sobre todo en los componentes mayoritarios. Además, conviene recordar que todos los análisis químicos han sido realizados sobre pequeños trozos de roca, y es razonable suponer que si dichos análisis hubiesen sido hechos sobre muestras extraídas de otras mayores (por ejemplo, de varios centenares de kilogramos de roca molida), en lugar de hacerse sobre pequeños trozos de roca, la variabilidad de la composición química habría sido considerablemente menor. Por otra parte, la variabilidad hallada de esa forma representaría mejor la que cabía esperar en el material obtenido en una explotación industrial del yacimiento.

Puede concluirse que la composición química de esta roca, además de ser favorable como fuente de materias primas para cerámica y vidrio, es suficientemente constante para ser empleada con dicho fin.

T A B L A 8 - 1

ANALISIS QUIMICO DE 17 MUESTRAS DE GRANITO FINO (GRANITO F) TOMADAS DENTRO DE UN AREA DE UNOS 10.000 m² (CONTINUACION EN TABLAS 8-2 Y 8-3)

Muestra nº	1 %	2 %	3 %	4 %	5 %	6 %
Pérdida por calcinación a 1.100°C	0,66	0,61	0,70	0,69	0,90	0,62
SiO ₂	74,90	76,11	75,88	75,67	75,39	74,91
Fe ₂ O ₃	1,12	0,86	0,99	1,19	1,03	1,36
TiO ₂	0,08	0,02	0,02	0,03	0,01	0,06
Al ₂ O ₃	14,06	12,83	13,12	13,04	13,60	14,02
CaO	1,18	0,81	1,07	1,23	0,79	0,51
MgO	0,10	0,11	0,06	0,21	0,06	0,04
Na ₂ O	3,47	3,32	3,12	3,57	3,49	3,21
K ₂ O	4,92	4,75	4,67	4,76	4,89	4,60
Suma	100,49	99,42	99,63	100,39	100,16	99,33
K ₂ O + Na ₂ O(%)	8,39	8,07	7,79	8,33	8,38	7,81
K ₂ O/Na ₂ O (en peso)	1,41	1,43	1,49	1,33	1,40	1,43

T A B L A 8 - 2

ANALISIS QUIMICO DE 17 MUESTRAS DE GRANITO FINO (GRANITO F) TOMADAS DENTRO DE UN AREA DE UNOS 10.000 m². (CONTINUACION EN TABLA 8 - 3)

Muestra n°	7 %	8 %	9 %	10 %	11 %	12 %
Pérdida por calcinación a 1.100°C	0,75	0,89	0,67	0,79	0,59	0,63
SiO ₂	74,69	75,03	75,00	76,03	74,85	76,03
Fe ₂ O ₃	1,38	1,15	1,16	0,99	1,28	0,99
TiO ₂	0,06	0,02	0,04	0,01	0,04	0,06
Al ₂ O ₃	14,91	13,90	14,00	13,10	14,30	12,91
CaO	0,63	1,11	1,01	0,91	0,60	1,01
MgO	0,10	0,20	0,06	0,19	0,22	0,16
Na ₂ O	3,11	3,51	3,29	3,08	3,01	3,54
K ₂ O	4,51	4,80	4,75	4,59	4,50	4,92
Suma	100,14	100,61	99,98	99,69	99,39	100,25
K ₂ O+Na ₂ O (%)	7,62	8,31	8,04	7,67	7,51	8,46
K ₂ O/Na ₂ O (en peso)	1,45	1,36	1,44	1,49	1,49	1,39

T A B L A 8 - 3

ANALISIS QUIMICO DE 17 MUESTRAS DE GRANITO FINO (GRANITO F) TOMADAS
DENTRO DE UN AREA DE UNOS 10.000 m²

Muestra m ²	13 %	14 %	15 %	16 %	17 %	Valor medio de las 17 muestras
Pérdida por cal- cimación a 1.100°C	0,70	0,88	0,70	0,61	0,64	0,71
SiO ₂	75,26	75,55	76,22	75,31	76,18	75,47
Fe ₂ O ₃	1,40	1,09	0,89	1,21	1,00	1,12
TiO ₂	0,08	---	0,03	Indic.	0,06	0,04
Al ₂ O ₃	13,50	12,99	12,59	13,90	12,39	13,48
CaO	0,96	1,28	0,96	1,14	0,90	0,95
MgO	0,25	0,31	0,18	0,30	0,20	0,16
Na ₂ O	3,30	3,45	3,47	3,60	3,53	3,36
K ₂ O	4,61	4,99	4,82	4,41	4,60	4,71
Suma	100,06	100,54	99,86	100,48	99,50	--
K ₂ O + Na ₂ O (%)	7,91	8,44	8,29	8,01	8,13	8,07
K ₂ O/Na ₂ O (en peso)	1,39	1,44	1,39	1,22	1,30	1,40

8.1.2.-Estudio petrográfico

El estudio petrográfico ha revelado la siguiente composición mineralógica del granito fino (Granito F):

- Ortosa sin maclar
- Ortosa con maclas de Karlsbad
- Feldespatos de desmezclas (feldespato perítico)
- Microclina
- Cuarzo
- Biotita, en gran parte cloritizada
- Plagioclasas del tipo albita-oligoclasa, con maclas polisintéticas muy finas

En cuanto a la textura, se advierte que es holocristalina, de grano medio a pequeño, y renomorfa a hipidiomorfa. Es un granito en sentido lato (granodiorita) de grano medio-pequeño.

8.1.3.-Análisis espectrográfico de la biotita que contiene el granito fino

El análisis espectrográfico de la mica biotita extraída magnéticamente del granito F, ha dado el siguiente resultado:

Macroconstituyentes: Si, Al, Fe, Mg, K

Submacroconstituyentes: Cr, Mn

Microconstituyentes: Ca, Ti, Na, V

Submicroconstituyentes: Zn, Pb, Ni

A la vista de esta composición, se ha decidido determinar cuantitativamente los contenidos en Cr_2O_3 y Mn_2O_3 de la mica biotita. El análisis, realizado por espectrometría de absorción atómica, ha dado el siguiente resultado:

Cr_2O_3 , 0,39%; Mn_2O_3 , 2,48%

Es de señalar que en algunas zonas superficiales meteorizadas de este granito aparecen aureolas coloreadas, a veces verdosas, alrededor de los granos de biotita, que se extienden a grandes áreas.

8.1.4.-Estudio por difracción de rayos X

En la fig. 3 se muestra el diagrama de difracción de rayos X de una fracción de granito fino cuyo tamaño de grano está compren-

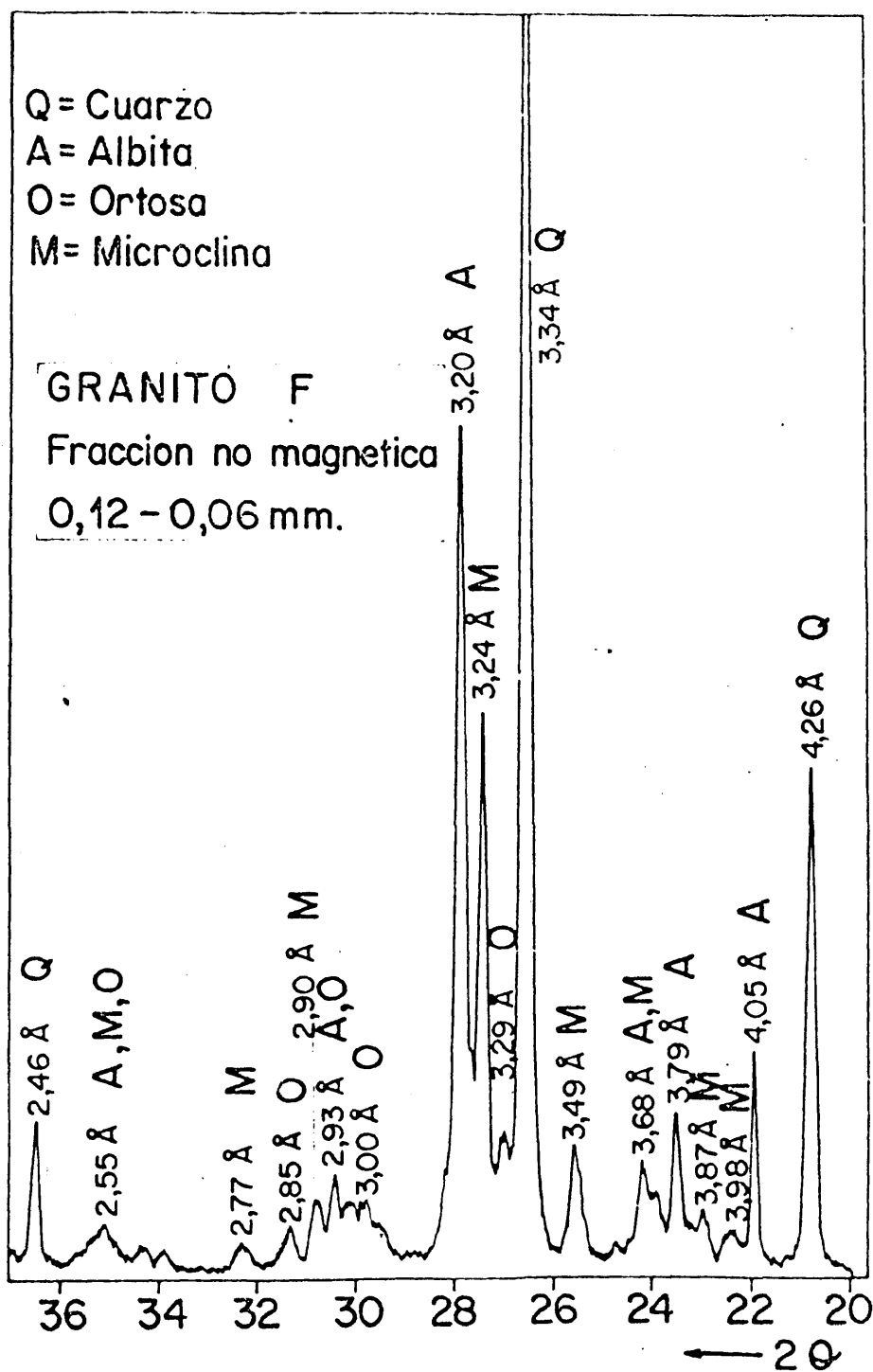


fig. 3.-Diagrama de difracción de rayos X del granito fino
(Granito F, 0,12-0,06 mm.) exento de fracción magné-
tica.

dido entre 0,12 y 0,06 mm., y a la que previamente se le ha extraído la fracción magnética. En dicho diagrama puede apreciarse la existencia de albita, microclina, ortosa y cuarzo como minerales predominantes.

En la fig. 4 se presentan los diagramas de difracción de rayos X de la porción extraída del granito fino por medios magnéticos. Uno de los diagramas corresponde a la fracción de tamaño fino y el otro a la fracción gruesa. La fracción fina contiene, junto a los minerales magnéticos, apreciables cantidades de cuarzo y feldespatos que han sido arrastradas durante la separación por hallarse formando granos mixtos con los minerales magnéticos. Sin embargo, la fracción gruesa está constituida casi exclusivamente por laminillas de mica.

Aparte del mayor o menor contenido en cuarzo y feldespato de ambas fracciones de tamaños - que solamente depende de los modos de fractura de la roca y de los detalles operatorios - resulta importante subrayar que la fracción gruesa está constituida casi exclusivamente por biotita, a la cual acompañan pequeñas cantidades de clorita, mientras que en la fracción fina, el contenido en clorita ha aumentado considerablemente.

Esta clara observación parece demostrar que el proceso de cloritización (10) está mucho más avanzado en las partículas finas de la biotita que en las más gruesas. En las partículas mayores la cloritización está solamente iniciada.

En una muestra de granito fino, molida hasta tamaños inferiores a 60 micras, se ha realizado una determinación cuantitativa del cuarzo por difracción de rayos X, siguiendo el método de la dilución generalizada expuesto por R. Alègre (30). Para este estudio se ha utilizado la línea de 4,26 Å del cuarzo, que no interfiere con las líneas de los otros componentes mineralógicos de la muestra. Como cuarzo patrón se ha utilizado uno de Boñar, molido hasta tamaños inferiores a 40 micras, que posee una pureza del 99,96%.

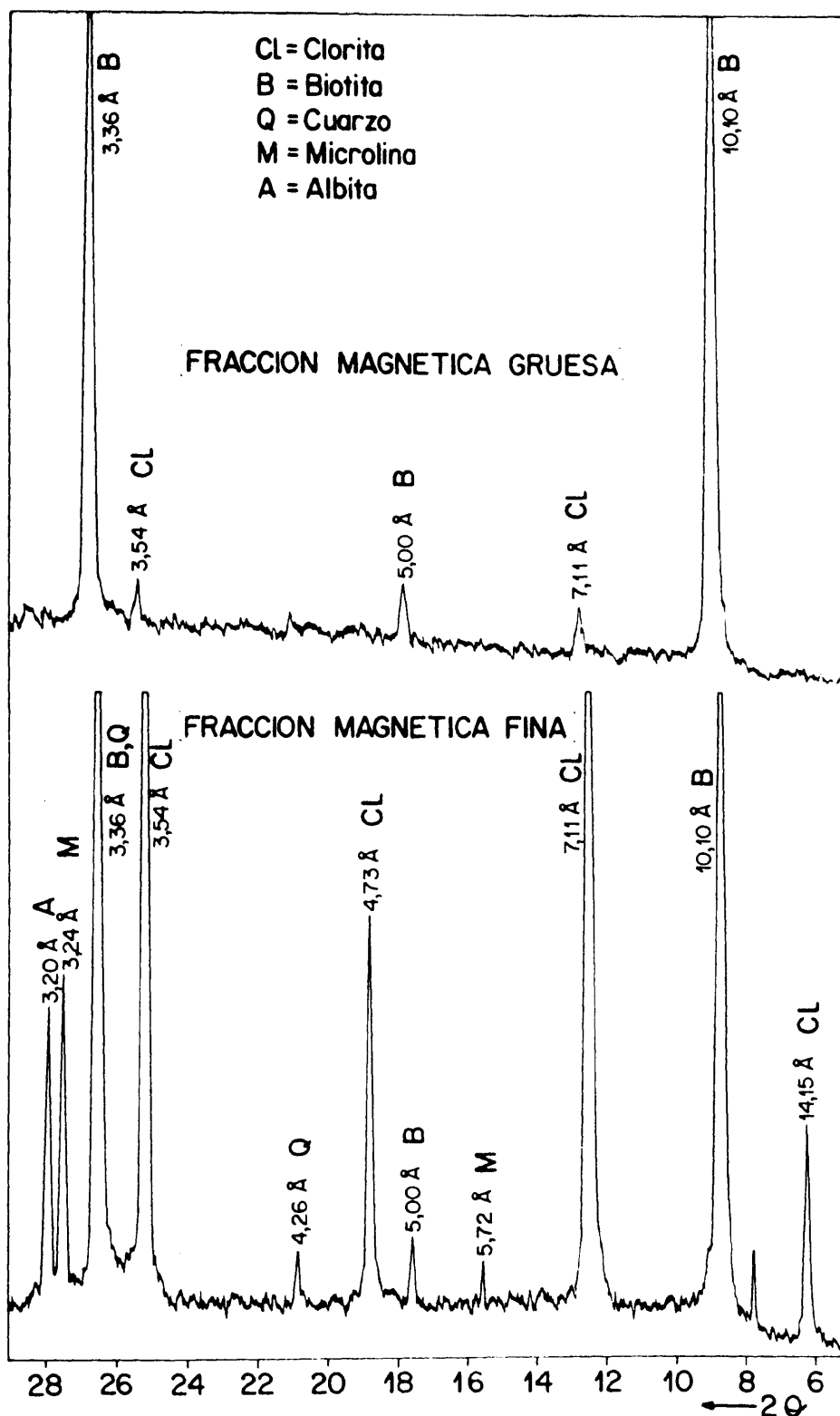


Fig. 4.- Diagrama de difracción de rayos X de las fracciones magnéticas extraídas del granito.

Los ensayos han sido efectuados en un difractómetro Philips PW 4070 con radiación K_{α} Cu. Las condiciones experimentales han sido las siguientes: $V_{\text{goniómetro}} = 1/8^{\circ}/\text{min.}$; $V_{\text{papel}} = 20 \text{ mm/min.}$; $C.P.S. = 4 \times 10^3$; $C.T. = 10 \text{ seg.}$; $\text{Amp.} = 20 \text{ mA}$; $\text{Volt.} = 40 \text{ kV}$.

El contenido en cuarzo de la muestra se ha calculado aplicando la siguiente expresión:

$$x = a \frac{I}{I_0} \cdot \frac{I_0 - I'}{I' - I}$$

en donde:

x = tanto por uno del componente a determinar.

a = gramos de la sustancia patrón que se añaden a 1 gr.
de la sustancia problema

I = intensidad del pico en la sustancia problema

I_0 = intensidad del pico en la sustancia patrón

I' = intensidad del pico en la muestra, después de efectuar la adición.

La intensidad ha sido determinada multiplicando la altura del pico por su semiamplitud.

El contenido en cuarzo hallado por este método ha sido de 39,5%.

8.1.5.-Análisis mineralógico de minerales pesados

El estudio mineralógico se ha realizado sobre la fracción comprendida entre 50 y 100 micras del granito F purificado magnéticamente. La fracción pesada alcanza un 0,100% del peso total de la muestra. La frecuencia relativa de los minerales transparentes en la fracción pesada es la siguiente:

81% de circón, 1% de brookita; 11% de apatito; 5% de fleurita y 2% de corindón. En correspondencia con 100 granos transparentes se han hallado 49 granos opacos naturales. La mayoría de ellos son piritas, pero también existen unos cuantos granos de magnetita y 5 granos opacos alterados de óxidos de hierro. Además se han observado 7 granos transparentes no identificados. Algunos de los granos de circón son casi isotrópicos.

Los minerales ligeros, separados con bromoformo, están presentes en las siguientes cantidades: 59% de feldespatos y 41% de cuarzo. Este valor para el cuarzo debe compararse con el valor de 39,5%

hallado mediante análisis por difracción de rayos X.

8.2.-Segundo muestreo (Granito fino (Muestras F₁ a F₆))

8.2.1.-Análisis químico

En la Tabla 9 se exponen los resultados del análisis químico de los granitos de seis pequeñas canteras próximas a la cantera principal en la que se encuentra el granito F.

En la penúltima columna de dicha Tabla aparecen los valores medios de los datos analíticos correspondientes a estas seis canteras. En la última columna se presentan los valores medios de los análisis de las diecisiete muestras tomadas de la cantera principal. De este modo puede apreciarse lo poco que difiere la composición media de las seis pequeñas canteras del valor medio de la composición de la cantera principal. A todos los efectos prácticos puede decirse que los granitos de las pequeñas canteras son indiscernibles del que existe en la cantera principal, lo cual indica que sería posible apoyar una gran explotación sobre una extensa área en la cual las variaciones composicionales de la roca parecen ser muy pequeñas.

8.3.-Tercer muestreo (Granito grueso (Muestras G y L))

8.3.1.-Análisis químico

En la Tabla 10 se presenta la composición química de dos muestras de granito grueso (Granito G y granito L), de texturas muy parecidas, que provienen de dos zonas alejadas entre sí y de la cantera principal tal como se indica en los gráficos de las Figs. 1 y 2.

En esta Tabla puede apreciarse que aparte de la similitud textural, poseen un extraordinario parecido en su composición química. Con el llamado granito E se han realizado estudios cuyos resultados se exponen más adelante.

T A B L A 9

ANÁLISIS QUÍMICO DE LOS GRANITOS DE SEIS PEQUEÑAS CANTERAS SITUADAS EN LAS PROXIMIDADES DE LA CANTERA PRINCIPAL EN LA CUAL SE HALLA EL LLAMADO GRANITO F

	F ₁ %	F ₂ %	F ₃ %	F ₄ %	F ₅ %	F ₆ %	Valor medio %	Valor medio del granito F de la cantera principal
Pérdida por calcinación a 1.100°C	0,34	0,39	0,47	0,41	0,39	0,45	0,41	0,71
SiO ₂	76,42	76,60	76,44	76,35	76,00	75,60	76,35	75,47
Fe ₂ O ₃	0,82	0,89	0,86	1,32	1,29	1,40	1,09	1,12
TiO ₂	Indic.	Indic.	Indic.	Indic.	Indic.	Indic.	Indic.	0,04
Al ₂ O ₃	13,00	12,81	13,08	12,44	12,90	12,91	12,86	13,48
CaO	1,01	0,89	1,03	1,06	1,08	1,12	1,05	0,95
MgO	0,10	0,08	0,10	0,18	0,14	0,16	0,13	0,16
Na ₂ O	3,32	3,45	3,47	3,33	3,09	3,30	3,32	3,36
K ₂ O	4,90	4,87	4,90	4,60	5,13	5,00	4,90	4,71
Suma	99,91	99,98	100,35	99,69	100,02	99,94	--	---
K ₂ O+Na ₂ O(%)	8,22	8,32	8,37	7,93	8,22	8,30	8,27	8,07
K ₂ O/Na ₂ O (en peso)	1,47	1,41	1,41	1,38	1,66	1,51	1,47	1,40

T A B L A 10

ANALISIS QUIMICO DE DOS GRANITOS DE TEXTURA GRUESA EXTRAIDOS DE DOS LOCALIDADES MUY ALEJADAS ENTRE SI Y DE LA CANTERA PRINCIPAL, PERO PERTENECIENTES AL MISMO PLUTON

Muestra	Granito L (%)	Granito G (%)
Pérdida por calcinación a 1.100°C	0,65	0,71
SiO ₂	73,58	73,00
Fe ₂ O ₃	1,53	1,55
TiO ₂	0,14	0,18
Al ₂ O ₃	13,81	14,07
CaO	1,70	1,75
MgO	0,50	0,46
Na ₂ O	3,50	3,65
K ₂ O	4,45	4,70
Suma	99,86	100,07
K ₂ O + Na ₂ O (%)	7,95	8,35
K ₂ O / Na ₂ O (en peso)	1,27	1,28

T A B L A 11 - 1

ANALISIS QUIMICO DE GRANITO Y APLITAS CORRESPONDIENTES A UN MUESTREO
EN AMPLIAS ZONAS DEL PLUTON Y DE LAS FACIES MARGINAL

Muestra nº	2 %	3 %	4 %	5 %	6 %	7A %	7G %
Pérdida por calcinación a 1.100°C	0,52	0,46	1,84	0,84	0,46	0,34	0,43
SiO ₂	73,20	74,00	72,90	82,50	77,76	76,80	76,93
Fe ₂ O ₃	1,85	1,56	1,95	0,74	0,73	0,76	0,91
TiO ₂	0,30	0,28	0,20	Ind.	Ind.	--	Indic.
Al ₂ O ₃	13,61	13,30	13,46	9,25	11,78	12,59	11,98
CaO	1,50	1,34	0,22	0,30	0,85	0,63	1,10
MgO	0,44	0,29	0,82	0,06	0,15	0,11	0,18
Na ₂ O	3,43	3,30	1,83	2,12	2,95	3,80	3,08
K ₂ O	4,28	4,43	6,30	3,50	4,57	4,37	4,43
Suma	99,13	98,96	99,52	99,31	99,25	99,40	99,04
K ₂ O+Na ₂ O(%)	7,71	7,73	8,13	5,62	7,52	8,17	7,51
K ₂ O/Na ₂ O (en peso)	1,24	1,34	3,44	1,65	1,54	1,15	1,43

T A B L A 11 - 2

ANALISIS QUIMICO DE GRANITOS Y APLITAS CORRESPONDIENTES A UN MUESTREO
EN AMPLIAS ZONAS DEL PLUTON Y DE LA FACIES MARGINAL

Muestra nº	8 %	9 %	10 %	11 %	12 %	13 %	15 %
Pérdida por calcinación a 1.100°C	1,76	0,47	0,52	0,36	0,48	0,50	0,35
SiO ₂	71,43	76,58	76,50	72,60	72,00	74,70	78,14
Fe ₂ O ₃	2,08	0,68	0,63	2,31	1,93	1,34	0,55
TiO ₂	0,12	--	--	0,40	0,32	0,26	Indic.
Al ₂ O ₃	14,69	12,85	12,69	13,61	14,28	12,80	11,62
CaO	0,76	1,23	0,49	2,42	2,31	1,86	0,63
MgO	0,97	0,37	0,05	0,47	0,40	0,31	0,02
Na ₂ O	2,93	3,38	3,20	3,02	3,35	2,98	3,25
K ₂ O	4,70	4,60	5,22	3,95	4,20	4,50	4,77
Suma	99,44	100,16	99,30	99,14	99,27	99,25	99,33
K ₂ O + Na ₂ O (%)	7,63	7,98	8,42	6,97	7,55	7,48	8,02
K ₂ O/Na ₂ O (en peso)	1,60	1,36	1,63	1,30	1,25	1,51	1,47

T A B L A 11 - 3

ANALISIS QUIMICO DE GRANITOS Y APLITAS CORRESPONDIENTES A UN MUESTREO
EN AMPLIAS ZONAS DEL PLUTON Y DE LA FACIES MARGINAL

Muestra nº	16 %	17 %	18 %	19 %	20 %	21 %	22 %
Pérdida por calcinación a 1.100°C	0,60	0,26	0,44	0,31	0,52	0,58	0,39
SiO ₂	74,51	76,86	76,50	77,64	72,83	77,54	77,94
Fe ₂ O ₃	1,53	0,96	1,10	0,52	1,90	0,75	0,48
TiO ₂	0,14	Indic.	Indi.	Indi.	0,44	--	--
Al ₂ O ₃	13,26	12,23	12,40	12,05	13,38	11,68	12,03
CaO	1,14	0,72	0,94	0,72	1,57	0,67	0,52
MgO	0,19	0,08	0,10	0,05	0,36	0,15	0,08
Na ₂ O	3,22	3,45	3,30	3,30	3,35	3,58	3,72
K ₂ O	4,70	4,70	4,77	4,70	4,77	4,78	3,90
Suma	99,29	99,26	99,55	99,29	99,12	99,73	99,06
K ₂ O+Na ₂ O (%)	7,92	8,15	8,07	8,00	8,12	8,36	7,62
K ₂ O/Na ₂ O (en peso)	1,46	1,36	1,44	1,42	1,42	1,33	1,04

8.4.-Cuarto muestreo (Diversos granitos y aplitas del plutón de La Cabrera)

8.4.1.-Análisis químico

En las Tablas 11-1, 11-2 y 11-3 se exponen los resultados del análisis químico de diversos granitos y aplitas del plutón de La Cabrera y de la facies marginal.

Las muestras 2, 3, 6, 7G, 11, 12, 13, 16 y 20 son granitos de grano grueso. La muestra 17 tiene tamaño medio. Las muestras 18, 19 y 21 son de grano fino y las muestras 5, 7A, 10, 15 y 22 son aplitas. Por último, las muestras 4, 8 y 9 son granitos de grano grueso alterados.

De los datos contenidos en las mencionadas Tablas se deduce que existe una cierta correspondencia entre la textura de estas rocas y sus contenidos en óxidos de hierro y de magnesio. Los valores medios para granitos gruesos y finos, y aplitas son los siguientes:

	Fe_2O_3 (%)	MgO (%)
Granitos gruesos.....	1,56	0,31
Granitos finos.....	0,79	0,10
Aplitas.....	0,63	0,06

Tomando en consideración para el cálculo la totalidad de los datos analíticos disponibles (Tablas 8, 9, 10 y 11), se obtienen unos valores medios que no difieren sensiblemente de los anteriores:

	Fe_2O_3 (%)	MgO (%)
Granitos gruesos.....	1,56	0,34
Granitos finos.....	1,08	0,16
Aplitas.....	0,63	0,06

Resulta, pues, evidente que los componentes ferromagnesianos se acumulan en las variedades de textura más gruesa.

Todos los granitos analizados de este plutón poseen una razón gravimétrica K_2O/Na_2O comprendida entre 1,22 y 1,66. En la fig. 5 se representan las frecuencias de dicha razón. La máxima frecuencia corresponde a las razones comprendidas entre 1,40 y 1,45. En las aplitas estudiadas, la razón varía entre límites más amplios (1,04 a 1,65).

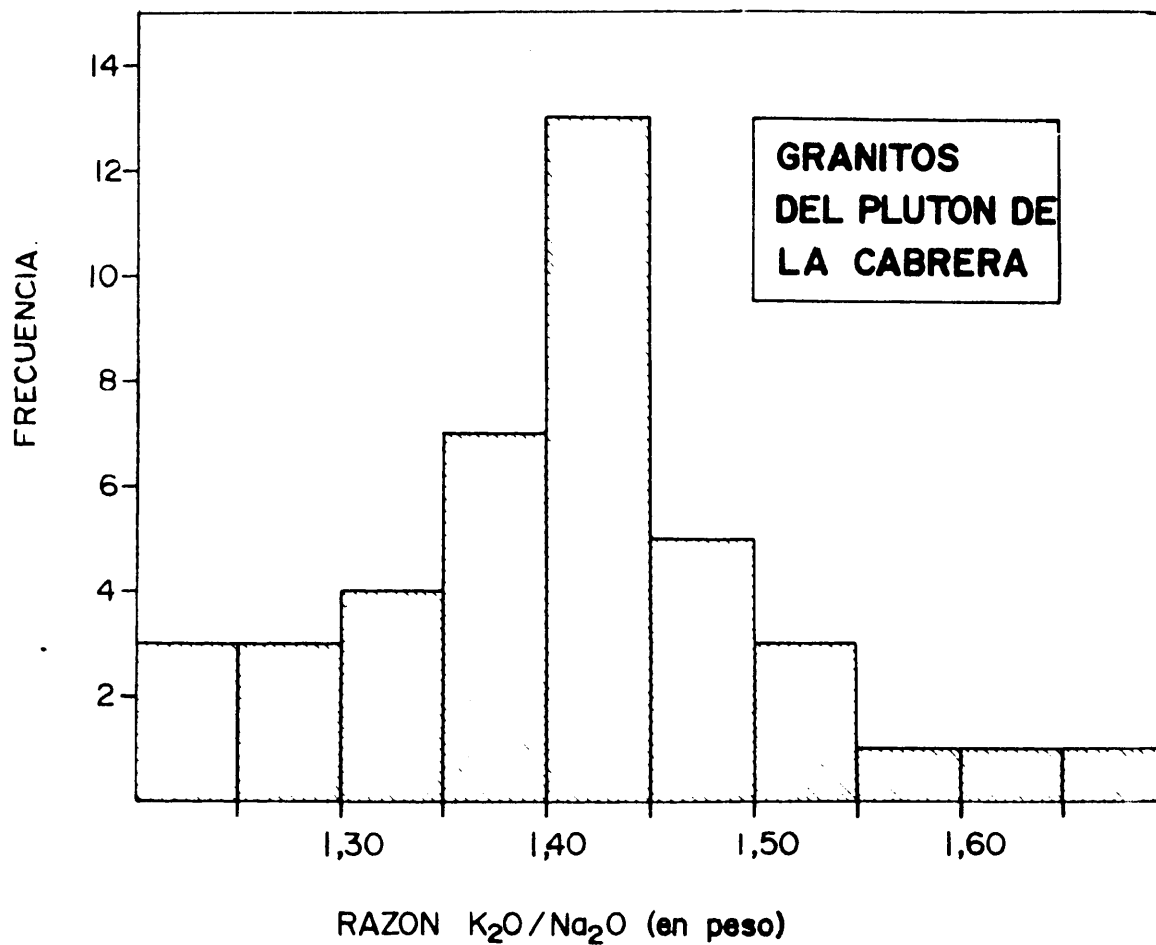


Fig. 5.-Frecuencia de la razón K_2O/Na_2O en los granitos del plutón de La Cabrera.

9.-VARIACION DE LA COMPOSICION QUIMICA CON EL TAMAÑO DE GRANO

9.1.-Granito fino (Granito F)

Con el fin de conocer como se enriquecen en unos u otros componentes químicos las diversas fracciones granulométricas generadas durante la molienda, se ha hecho un análisis por tamices de una muestra molida, y posteriormente se ha realizado el análisis químico de las fracciones obtenidas.

La Tabla 12 muestra la composición química de ocho de las fracciones granulométricas separadas. La fracción más gruesa es de tamaño 1,2 - 1 mm. y la más fina, de tamaño inferior a 60 micras.

Para facilitar la comparación de los resultados, se ha incluido en dicha Tabla 12 una última columna conteniendo los valores medios del análisis químico global de las diecisiete muestras del mismo Granito F, mencionadas anteriormente (Tablas 8-1, 8-2 y 8-3).

En las figs. 6 y 7 pueden verse de modo gráfico las variaciones de concentración de los diversos óxidos en función del tamaño de grano del granito molido.

La fig. 6 muestra un aumento gradual de la sílice y un correspondiente descenso de la alúmina al pasar desde los tamaños de grano más finos hasta aproximadamente los de 0,35 mm. A partir de este tamaño se invierte la tendencia. Este empobrecimiento en alúmina, que se observa en la zona de tamaños inferiores a 0,35 mm. va acompañado por una paralela disminución de K_2O , Na_2O y CaO (fig. 7), lo cual indica que la mínima concentración de feldespatos se halla en la zona próxima a los 0,35 mm. Por el contrario, los feldespatos tienden a concentrarse en los tamaños más finos. Así por ejemplo, en la fracción inferior a 60 micras hay 14,21% de Al_2O_3 , 1,10% de CaO y 8,52% de óxidos alcalinos, mientras que en la fracción de 0,43-0,30 mm. hay 10,56% de Al_2O_3 , 0,72% de CaO y 7,27% de óxidos alcalinos. Este conjunto de datos parece indicar que los componentes feldespáticos son los más fácilmente triturables, y se concentran en las fracciones de tamaños más finos. El efecto de acumulación es ostensible a tamaños inferiores a 0,35 mm.

T A B L A 12

ANÁLISIS QUÍMICO DE LAS DIVERSAS FRACCIONES DE TAMAÑOS DE GRANITO F OBTENIDAS POR TAMIZADO DE 100 g. DE ROCA MOLIDA

	Tamaños de grano								Valor medio del análisis global de 17 muestras de Granito F (%)
	1,2-1 mm. (%)	1-0,60 mm. (%)	0,60-0,43 mm. (%)	0,43-0,30 mm. (%)	0,30-0,20 mm. (%)	0,20-0,12 mm. (%)	0,12-0,06 mm. (%)	0,06 mm. (%)	
Pérdida por calcinación a 1.100°C	0,50	0,42	0,39	0,40	0,43	0,50	0,58	0,51	0,70
SiO ₂	75,20	75,80	78,12	79,60	77,34	77,24	76,16	74,53	75,47
Fe ₂ O ₃	1,47	1,23	0,92	0,80	0,90	0,76	0,75	0,73	1,12
TiO ₂	0,03	Indicior	Indicior	Indicior	Indicior	Indicior	Indicior	Indicior	0,03
Al ₂ O ₃	13,73	13,31	11,50	10,56	12,45	12,08	12,50	14,21	13,48
CaO	1,03	1,12	0,84	0,72	0,79	0,80	0,92	1,10	0,94
MgO	0,24	0,16	0,24	0,20	0,18	0,21	0,23	0,24	0,16
Na ₂ O	2,85	3,05	3,17	3,05	3,12	3,40	3,55	3,55	3,35
K ₂ O	4,37	4,82	4,57	4,22	4,45	4,70	4,90	4,97	4,71
Suma	99,42	99,91	99,75	99,55	99,66	99,69	99,59	99,84	---
K ₂ O+Na ₂ O(%)	7,22	7,87	7,74	7,27	7,57	8,10	8,45	8,52	8,06
K ₂ O/Na ₂ O (en peso)	1,53	1,58	1,44	1,38	1,42	1,38	1,38	1,40	1,40

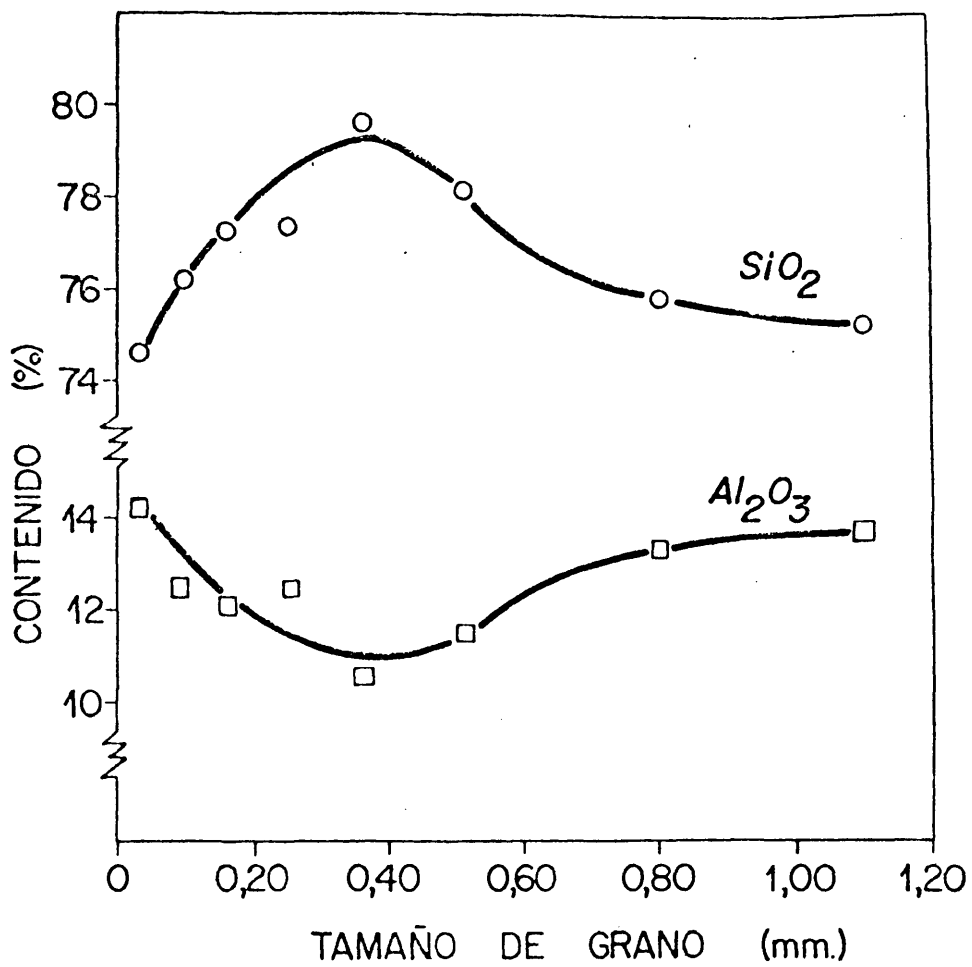


Fig. 6.-Variación de los contenidos en SiO_2 y Al_2O_3 en función del tamaño de grano del granito fino (Granito F).

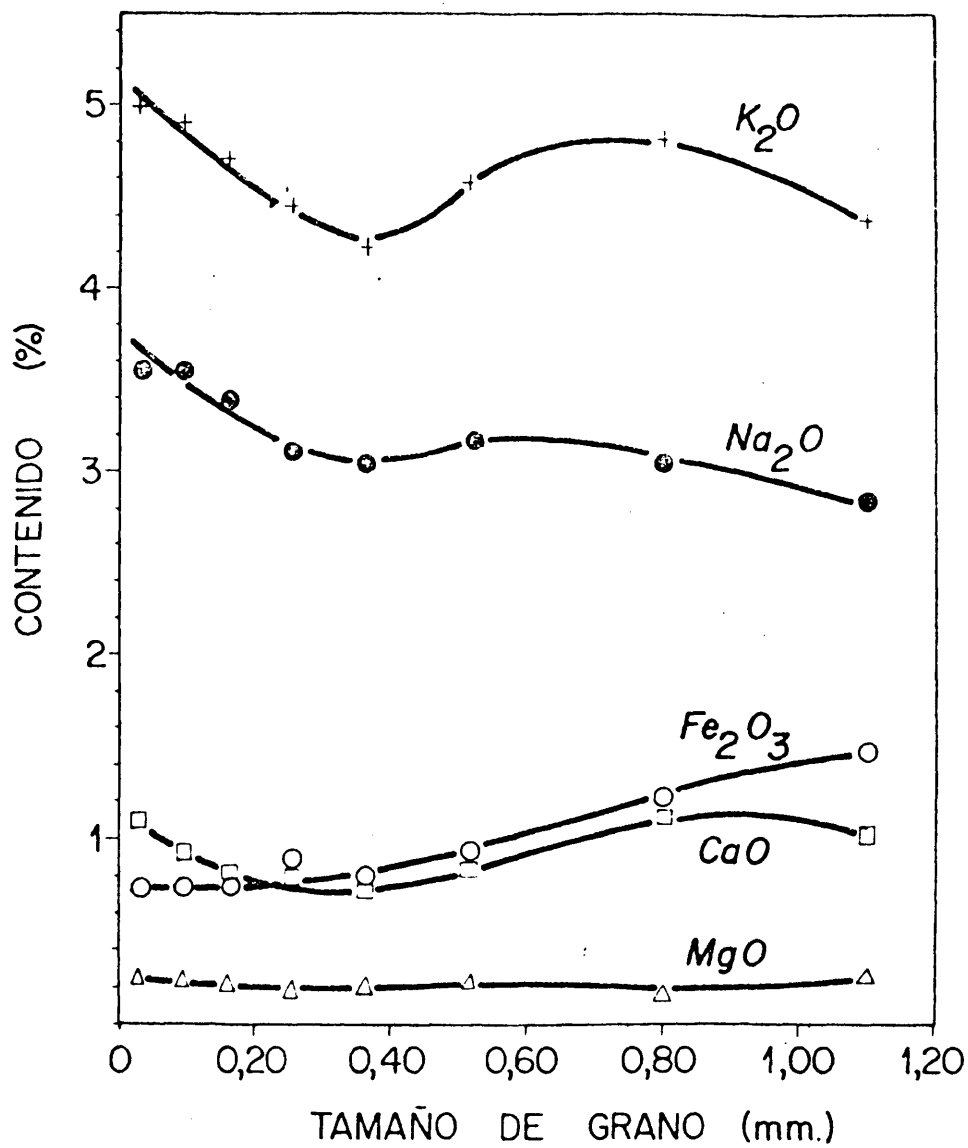


Fig. 7.-Variación de los contenidos en K_2O , Na_2O , Fe_2O_3 , CaO y MgO en función del tamaño de grano del granito fino (Granito F).

En general, el Fe_2O_3 y la biotita que lo contiene se concentran en los tamaños mayores, lo cual era de esperar conociendo la dificultad de molienda de las micas.

Como es natural, estas variaciones de concentración de los componentes mineralógicos deben ser tenidas en cuenta al planear las operaciones de beneficio del granito para su empleo como materia prima en cerámica y en vidrio.

9.2.-Granito grueso (Granito G)

En la Tabla 13 se muestra el contenido en sílice y en álcalis de las diversas fracciones granulométricas del granito grueso (Granito G), y en la fig. 8 se representa graficamente la variación de los álcalis. Como puede apreciarse, también en esta variedad de granito tiende a producirse una acumulación de feldespato en las fracciones finas, aunque aquí las variaciones parecen ser más graduales.

Este efecto de acumulación hace variar la suma de los óxidos alcalinos desde 7,30%, en la fracción de 1,00 - 0,80 mm., hasta 9,05% en la de 0,125 - 0,060 mm.

Debe observarse asimismo (Tabla 13) que la razón $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ tiende a disminuir ligeramente al aumentar la finura, lo cual parece indicar una mayor facilidad de molienda del componente plagioclásico.

No es fácil hallar una rotunda explicación a esta ligera tendencia que se apunta, porque son demasiados los factores que entran en juego. En primer lugar hay que tener presente la complejidad de la fracción feldespática de este granito, que está constituida por ortosa, feldespatos peritéticos, microclina y plagioclasas del tipo albita-oligoclasa. En segundo lugar hay que considerar las relaciones geométricas que guardan los componentes entre sí dentro de la microestructura de la roca, y los diversos estados de tensión y de acumulación de energía que pueden existir en algunas zonas específicas de dicha microestructura.

T A B L A 13

CONTENIDO EN SILICE Y ALCALIS DE LAS DIVERSAS FRACCIONES GRANULOMETRICAS DEL GRANITO GRUESO (GRANITO G)

	1,20-1,00 mm.	1,00-0,80 mm.	0,80-0,63 mm.	0,63-0,50 mm.	0,50-0,40 mm.	0,40-0,25 mm.	0,25-0,16 mm.	0,16-0,125 mm.	0,125-0,060 mm.
SiO ₂	78,78	79,37	79,10	79,20	78,79	77,30	76,11	74,44	74,29
Na ₂ O	3,12	2,95	3,15	3,15	3,33	3,44	3,83	3,88	3,95
K ₂ O	4,45	4,35	4,40	4,50	4,68	4,78	5,05	5,05	5,10
Na ₂ O + K ₂ O	7,57	7,30	7,55	7,65	8,01	8,22	8,88	8,93	9,05
K ₂ O/Na ₂ O	1,42	1,47	1,39	1,43	1,40	1,39	1,32	1,30	1,29

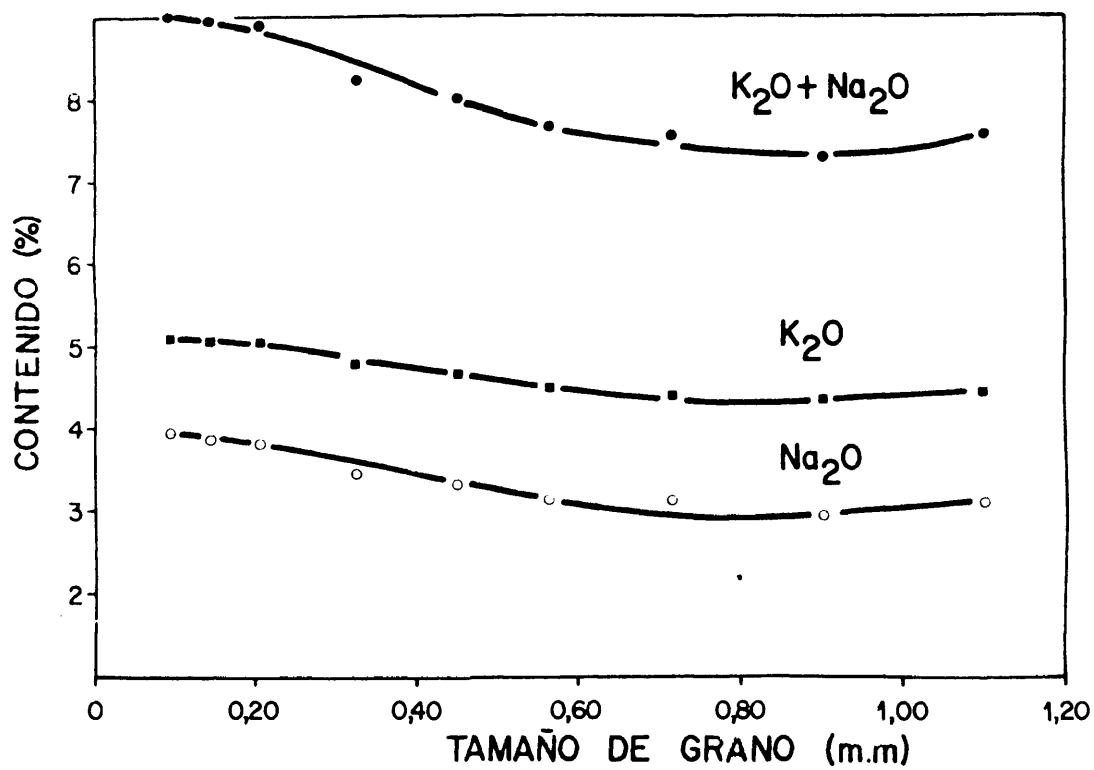


Fig. 8.-Variación del contenido en óxidos alcalinos en el granito G.

A falta de otros datos más completos y significativos acerca del comportamiento mecánico de los feldespatos, puede ser útil presentar alguna información sobre su dureza, que de algún modo contribuye a definir el comportamiento a la molienda de la roca granítica, en general, y de los propios feldespatos en particular.

9.3.-Dureza de los feldespatos

En general, la dureza de todos los feldespatos está comprendida entre 6 y 6,5 de la escala de Mohs.

Plendl y Giellisse (31) han relacionado la dureza de Mohs, H , con la energía cohesión de volumen, U/V , de dimensiones cal/cm^3 . Para números de Mohs inferiores a 4, la relación es: $U/V = 0,5 H^3 \text{ kcal/cm}^3$, y para números superiores: $U/V = 48 (H - 4) + 36$. Esta relación se cumple para muchos minerales. Plendl y Giellisse han presentado de forma gráfica la relación entre la dureza de Mohs y los logaritmos de los números de indentación, expresados en Kg/mm^2 .

En 1960, Mookherjee y Sahu (32) han estudiado la microdureza Vickers, H_V , de las plagioclasas mediante un microdurómetro "Durimet" de la Casa Leitz. Cada muestra fué ensayada con siete cargas diferentes, comprendidas entre 15 y 500 gr. En la fig. 9 se representan los valores medios de cada serie de siete medidas, para las seis plagioclasas estudiadas por dichos autores. Como puede verse, se produce un notable descenso de la microdureza, que conduce a un mínimo entre los términos 20 An y 30 An., y posteriormente, a partir del término 50 An, vuelve a producirse otro descenso muy acusado.

Conviene recordar que las plagioclasas que contiene nuestro granito F son del tipo albita-oligoclasa, y por tanto su dureza debe ser muy inferior a la de la albita.

La resistencia a la abrasión de diversos feldespatos fué medida ya hace mucho tiempo por Holmquist (33) para las caras (100) (001) y (010). Esta resistencia, denominada H_S , viene expresada por la relación $H_S = 1000 V_o/V$, en la cual V es el volumen elimi-

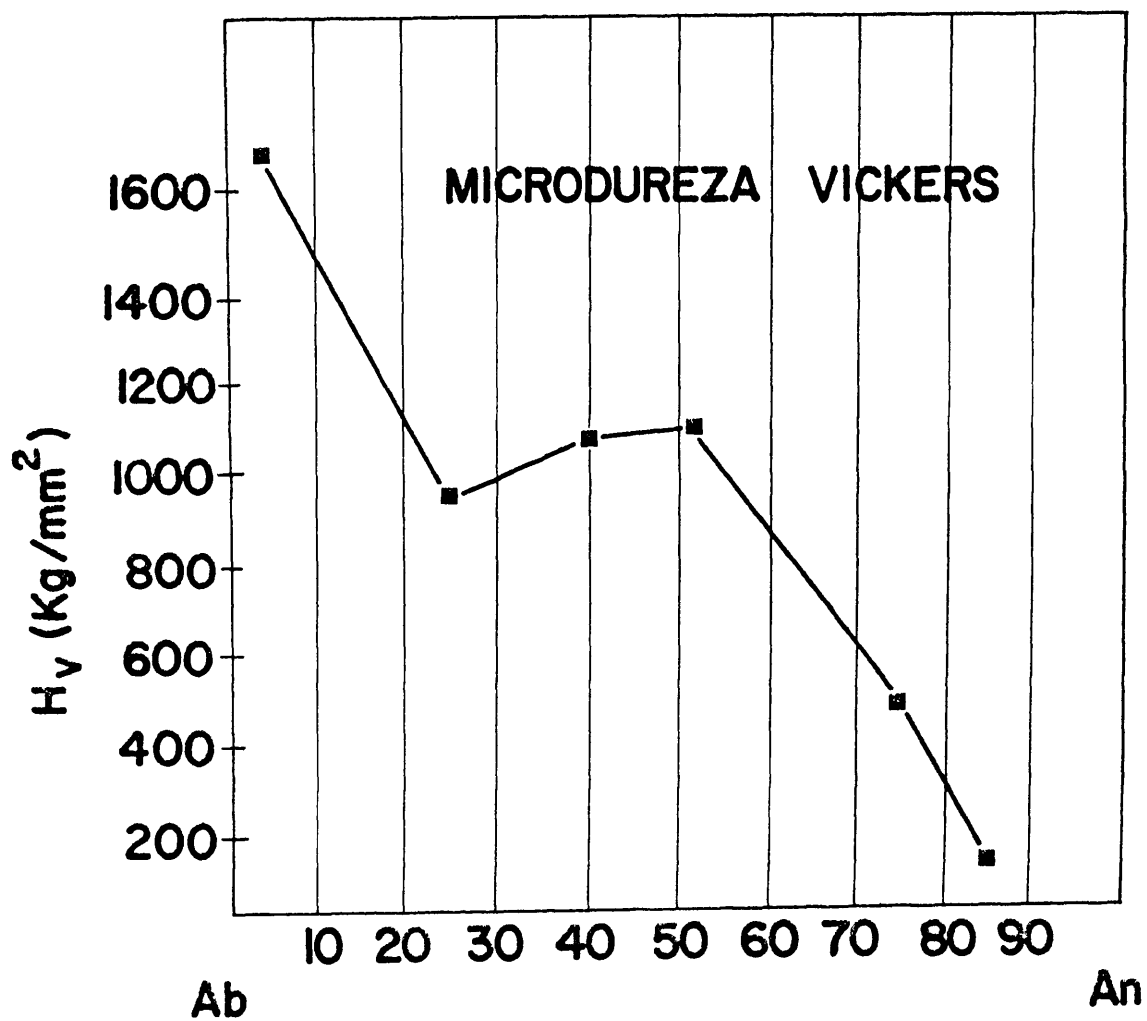


Fig. 9.-Dureza de las plagioclasas, determinada por indentación (según Mookherjee y Sahu (32))

nado por abrasión del feldespato con carburo de silicio, y Vo el volumen eliminado por abrasión de la cara (0001) del cuarzo, cuando se opera en iguales condiciones experimentales.

Algunos de los valores de H_g obtenidos por Holmquist (33) para diversos feldespatos se presentan en la Tabla 14.

En primer lugar puede verse que la resistencia a la abrasión de los feldespatos es inferior a la del cuarzo, puesto que los valores de H_g son inferiores a 1.000.

Por otra parte, todos los feldespatos exhiben una resistencia a la abrasión que es máxima en su cara (100), lo cual está relacionado con la estructura de cadenas en zig-zag de SiO_4-AlO_4 , que existe paralelamente a la dirección (100).

También cabe señalar la baja resistencia a la abrasión que posee la sanidina, y la tendencia que a veces se apunta a que las estructuras pertíticas sean más resistentes a la abrasión que los feldespatos de que están compuestas.

T A B L A 14

RESISTENCIA A LA ABRASION, H_S , DE DIVERSOS TIPOS DE FELDESPATOS, SEGUN HOLMQUIST (33)

Feldespatos	Composición	Cara (100)	Cara (001)	Cara (010)
Adularia	Or ₁₀₀	433	193	380
Microclina, pertita	Or ₇₅ Ab ₂₅	454	206	374
Sanidina	Or ₅₀ Ab ₅₀	388	219	265
Ortoclasa, pertita	Or ₄₀ Ab ₆₀	521	328	431
Albita	Ab ₁₀₀	614	251	380
Albita	Ab ₉₅ An ₅	513	-	304
Oligoclasa - albita	Ab ₉₀ An ₁₀	466	219	338
Oligoclasa	Ab ₈₀ An ₂₀	450	234	275
Anortita	An ₁₀₀	367	225	276

T A B L A 15

RESULTADO DE LA PURIFICACION MAGNETICA DEL GRANITO GRUESO (GRANITO G) REALIZADA CON UN SEPARADOR ISODINAMICO FRANTZ.

Tamaño de grano (mm.)	Fracción enriquecida en biotita (% peso)	Fracción mixta (% peso)	Fracción purificada (% peso)	Contenido en Fe_2O_3 de la fracción purificada (%)
1,20 - 1,00	7,16	6,88	85,96	0,12
1,00 - 0,80	8,94	3,82	87,24	0,13
0,80 - 0,63	9,20	4,98	85,82	0,11
0,63 - 0,50	6,29	6,42	87,29	0,10
0,50 - 0,40	7,73	3,77	88,50	0,09
0,40 - 0,25	6,62	2,38	91,00	0,08
0,25 - 0,16	6,05	0,44	93,51	0,09
0,16 - 0,125	5,62	1,60	92,78	0,08
0,125 - 0,06	6,01	1,89	92,10	0,11

10 PURIFICACION MAGNETICA DEL GRANITO

10.1.-Conceptos fundamentales de la purificación magnética

La separación magnética se conoce a veces con el nombre de desferrización. Este término se aplica indiscriminadamente para indicar la separación de hierro metálico o de compuestos de hierro.

La separación magnética se produce sometiendo una mezcla de partículas de propiedades magnéticas distintas a la acción de unas fuerzas que son función de esas propiedades.

Si se considera una partícula homogénea, se puede admitir que la fuerza magnética viene dada por la siguiente expresión:

$$\overset{->}{F} = \alpha KVH. \quad \overset{--->}{\text{grad. H}}$$

en la cual: H es el valor del campo magnético

V es el volumen del cuerpo

K la susceptibilidad magnética del cuerpo

α un coeficiente que depende especialmente de la forma del cuerpo, y

$\overset{--->}{\text{grad. H}}$ la variación del valor del campo por unidad de longitud en la dirección en la cual el campo magnético aumenta de modo más rápido.

Esta fórmula indica que la fuerza magnética depende esencialmente de dos factores: el campo H y la convergencia del campo, expresada por el vector $\overset{->}{\text{grad. H}}$, que determina la dirección de la fuerza magnética. Se puede comprobar que un cuerpo situado en un campo uniforme no está sometido a ninguna fuerza. El $\overset{->}{\text{grad. H}}$ se puede expresar en gauss por centímetros.

Entre los otros factores que intervienen en la fórmula, cabe señalar la influencia del volumen V. La fuerza es proporcional al volumen del cuerpo, y, por ello, cuando los granos son muy finos, la fuerza resulta despreciable frente a las fuerzas parásitas de fricción o de viscosidad, que dependen de la forma externa y de la superficie de dichos granos.

La susceptibilidad magnética K constituye una característica intrínseca del cuerpo de la cual depende también la fuerza. Las diferencias de susceptibilidad magnética entre unos cuerpos y otros son precisamente las que hacen posible su separación por aplicación de un campo magnético.

Para realizar la separación entre sí de sustancias de características físicas diferentes es necesario que dichas sustancias se hallen en forma de granos, los cuales han de ser independientes y de la mayor homogeneidad posible. Con mucha frecuencia hay que proceder a una fragmentación del producto para liberar los constituyentes individuales. En el caso de una roca, como por ejemplo granito, la fragmentación conduce a individualizar los minerales que la integran, y a formar granos constituidos por un solo mineral. Los granos constituidos por fragmentos de dos o más minerales reciben la denominación de granos mixtos, y su presencia no es deseable para realizar una buena separación. Se desea, por el contrario, que cada grano esté constituido por un solo mineral. La liberación de los minerales constituyentes se logra cuando la granulometría desciende por debajo de un nivel determinado.

Si la roca original es de grano fino, la liberación de los minerales sólo se alcanza moliendo hasta un grado de finura, que necesariamente ha de ser muy elevado, y entonces, al ser muy pequeño el volumen de las partículas, la fuerza que actúa sobre ellas también lo es, y la separación magnética se hace muy difícil o incluso imposible.

Vemos así cómo la textura de las rocas condiciona su facilidad para ser purificadas magnéticamente. Para que la roca sea industrialmente purificable, el tamaño de grano de liberación de sus componentes ha de ser tal que permita la creación de fuerzas magnéticas superiores a las parásitas.

En la práctica, la separación magnética es posible incluso en el caso de granos mixtos que poseen componentes de distinta susceptibilidad magnética. La separación se logra cuando la fuerza de atracción sobre la inclusión magnética supera al peso y a las restantes fuerzas que actúan sobre la totalidad de la partícula.

La posibilidad de la separación depende, pues, de la relación de las masas de la partícula y de la inclusión magnética, y también de la susceptibilidad de esta última.

Según Taggart (34), si se da a la susceptibilidad del hierro el valor 100, a la biotita le corresponde 3,21, a la ortoclasa 0,05, y al cuarzo 0,37. Estos valores, aun siendo pequeños, son lo suficientemente distintos entre sí para permitir una separación magnética en alta intensidad.

Desde el punto de vista práctico, las sustancias pueden clasificarse en tres grupos:

a) Sustancias de alta susceptibilidad, tales como hierro, magnetita y ferroaleaciones.

b) Sustancias de baja susceptibilidad, tales como hematita, ilmenita, monacita, biotita, cromita, etc. y

c) Sustancias que se pueden considerar como no - magnéticas, tales como cuarzo, circón, dolomita, feldespato, muscovita, silimanita, corindón, rutilo, distena, etc.

Los cuerpos del primer grupo pueden separarse magnéticamente de los incluidos en cualquiera de los otros grupos. Los del segundo grupo pueden separarse entre sí y también de los que pertenecen a los otros dos grupos. Para separar los cuerpos del segundo grupo entre sí o de los del grupo tercero, hacen falta campos muy intensos y muy convergentes, como sería el caso de una mezcla de cuarzo, feldespatos y biotita, característica de la composición de los granitos.

Este tipo de separación electromagnética se realiza, según Moyon (35) utilizando un aparato compuesto por una unidad de baja intensidad y tres de alta intensidad de tipo de rotor inducido. La capacidad de esta instalación es de 2,5 a 3 toneladas por hora, lo cual equivale a 35-40 Kg. por hora y por centímetro de longitud útil del aparato.

Para eliminar las impurezas del granito hay que utilizar campos magnéticos intensos y muy convergentes, lo cual se logra utilizando los aparatos denominados de alta intensidad. Según su modo de funcionamiento, estos aparatos se dividen en dos grupos: Separadores que actúan extrayendo las partículas indeseadas, y separadores que

logran su objetivo imprimiendo distintas trayectorias a las partículas de los diversos minerales que componen la mezcla. Los primeros se llaman de extracción y los segundos de desviación.

A continuación se va a exponer, de modo simplificado, el funcionamiento de una máquina de cada uno de estos dos tipos.

10.2. Separador de discos extractores

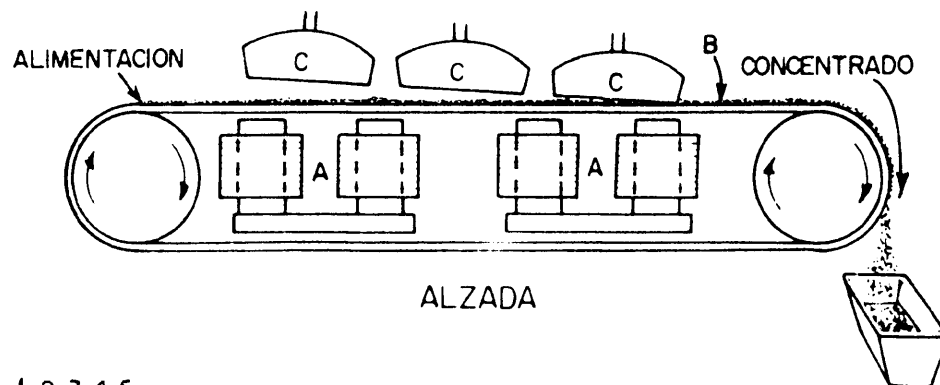
El separador de discos extractores, o separador de platos giratorios aparece esquematizado en la fig. 10 reproducida de la obra de Taggart (34).

En los aparatos que funcionan según el principio de extracción el producto a purificar viaja extendido sobre una cinta transportadora a través de la zona magnetizada, en la cual las partículas que poseen la mayor susceptibilidad magnética son atraídas, y las que poseen menor susceptibilidad continúan su viaje sobre la cinta transportadora y son descargadas al final de la misma.

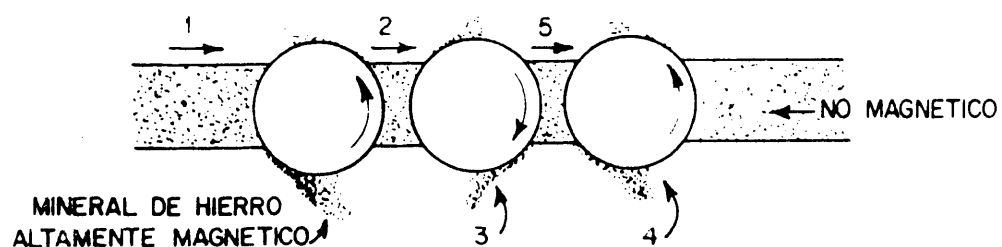
La extracción solamente es posible cuando la intensidad del campo y su convergencia son especialmente elevadas, lo cual supone que la distancia a la cual se manifiesta la atracción es muy pequeña. En este tipo de aparatos, el material a tratar va extendido sobre la cinta transportadora en una capa muy delgada con el fin de disminuir las acciones parásitas que se ejercen los granos entre sí. Lo ideal sería que el material pasase extendido en capa monogranular, pero entonces el rendimiento de la máquina sería muy bajo.

Los aparatos de discos extractores son especialmente indicados para el tratamiento de sustancias muy debilmente magnéticas, de granulometría uniforme. Su gran selectividad los hace aptos para la purificación de mezclas de múltiples componentes, y también para el acabado de procesos que han comenzado en otros aparatos. Estos separadores se utilizan asimismo para la eliminación de partículas que contienen pequeñas inclusiones de hierro o sus compuestos.

El elemento unitario de tratamiento está constituido por un disco extractor que forma el cerramiento de un circuito magnético



1,2,3,4,5
DEBILMENTE MAGNETICO



PLANTA

Fig. 10.-Esquema del separador magnético de discos extractores (según Taggart (34))

(fig. 15). El disco posee un cierto número de aristas vivas concéntricas para obtener una buena convergencia del campo magnético, y por tanto una buena atracción de las partículas magnéticas. El disco extractor tiene un diámetro mayor que la anchura de la cinta transportadora que se encuentra debajo de él. Cualquier punto del disco extractor, cuando se halla sobre la cinta transportadora, se halla también sobre la pieza polar del imán, y por tanto, atrae las partículas magnéticas que viajan sobre la cinta. A medida que el disco gira, este punto va desplazándose hacia fuera, el magnetismo inducido disminuye, y finalmente se hace cero y luego se produce la inversión de la polaridad. En este instante, el material magnético que arrastraba, se descarga por la acción combinada de las fuerzas de gravedad y centrífuga.

Los separadores magnéticos de discos extractores pueden estar formados por un solo elemento unitario del tipo que se ha descrito, o más frecuentemente, por varios elementos análogos instalados en serie sobre un chasis único. En muchos casos se añade un separador de baja intensidad colocado en el extremo por el cual entra el material.

10.3.-Separador de rotor inducido

El aparato de rotor inducido realiza la separación desviando las trayectorias de las partículas. En este separador se somete el chorro de granos a la acción del campo magnético que existe entre una pieza polar fija y un polo cilíndrico giratorio. Por la acción conjunta de las fuerzas de inercia de gravedad y magnética, el chorro se abre en un haz, en el cual las trayectorias que siguen los granos dependen de su susceptibilidad magnética y de su densidad. Si en este haz, ya abierto, se sitúan adecuadamente unas placas divisorias, los chorros de partículas distintas son canalizadas hacia recipientes separados, tal como se indica en la fig. 11, tomada de la publicación de Moyon (36).

El separador de rotor inducido permite obtener mayores rendimientos que los separadores que operan según el principio de extracción. Su capacidad de diferenciación entre sustancias de parecida susceptibilidad es menor, pero, en general, resulta aceptable para la mayoría de las aplicaciones industriales.

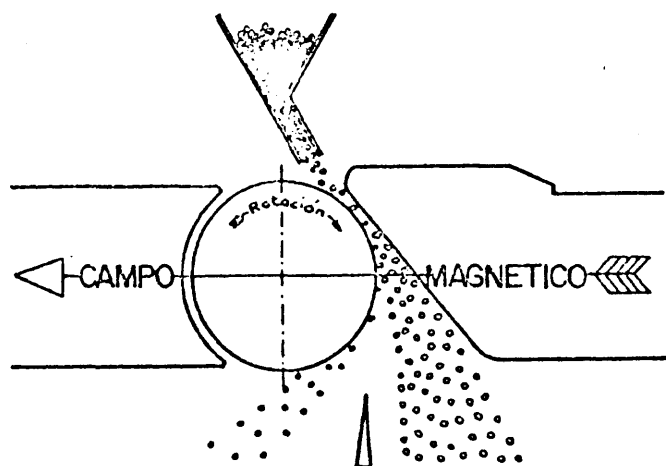


Fig. 11.-Esquema del separador magnético de rotor inducido (según Moyon (36))

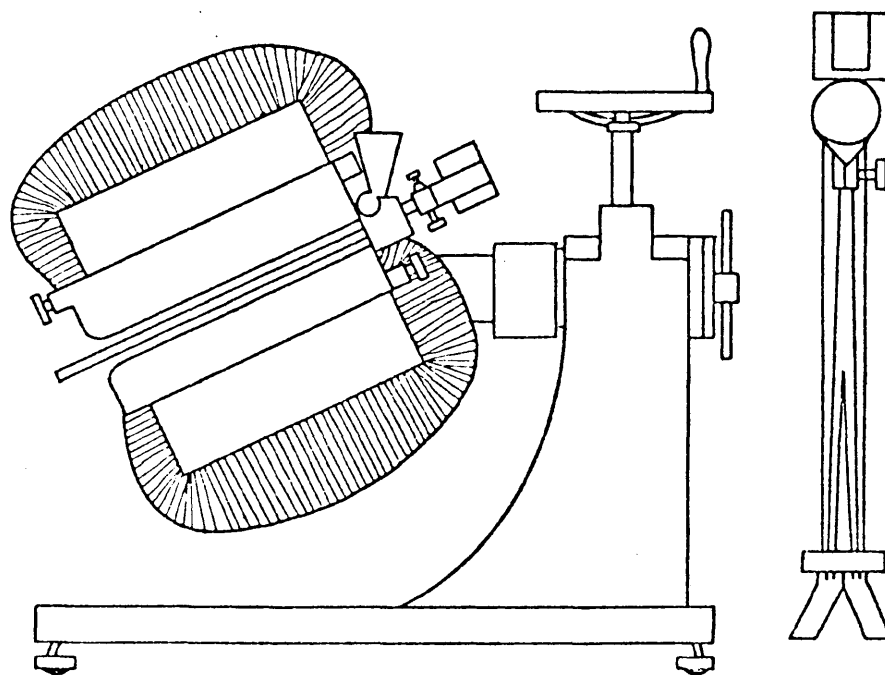


Fig. 12.-Separador isodinámico Frantz (según Taggart (34))

Los órganos esenciales de estos aparatos son el rotor y la pieza polar de tratamiento. De la forma y constitución de estos órganos depende la topografía del campo magnético. El producto granular que se trata de purificar se distribuye sobre la superficie del rotor, la cual lo arrastra hacia el entrehierro, desviando las partículas magnéticas gracias a la convergencia del campo en su dirección. Finalmente dichas partículas son evacuadas de la zona magnética activa.

Cuando se desea realizar una purificación más completa, la fracción no desviada puede someterse a la acción de sucesivos elementos separadores de rotor inducido. Es frecuente el uso de aparatos industriales constituidos por tres o cuatro separadores de rotor, instalados verticalmente uno encima de otro, que realizan una purificación muy notable. Además de los elementos de alta intensidad la instalación incluye un separador de baja intensidad que elimina a la entrada las posibles impurezas de naturaleza ferromagnética.

11.-ENSAYOS DE PURIFICACION MAGNETICA DEL GRANITO DEL MACIZO DE LA CABRERA

11.1.-Criterios generales sobre métodos de purificación

La eliminación de los minerales coloreados del granito puede abordarse con cuatro grupos de técnicas: a) Tratamientos mecánicos, b) Flotación, c) Separación electrostática y d) Separación magnética.

De todas estas técnicas, las de naturaleza mecánica no son adecuadas para realizar una buena purificación, aunque pueden utilizarse en operaciones preliminares. Las técnicas de los otros tres grupos son suficientemente discriminatorias para realizar purificaciones aceptables en este tipo de rocas, sobre todo en aquellas en las cuales los minerales coloreados no son de grano demasiado fino.

El objeto del presente trabajo no ha sido el de explorar en profundidad la potencialidad de estas técnicas para lograr datos comparativos acerca de su eficiencia y economía, sino el de adecuar una técnica de fácil uso que permita purificar granito en las cantidades que se requieren para los ulteriores estudios de aplicación en cerámica y en vidrio.

Ante la necesidad de elegir una sola técnica, se ha descartado la flotación, no por razones de eficacia o posible economía, sino por conservar el criterio de vía seca en todo el tratamiento del granito. No quiere esto decir que se haga una opción definitiva en favor de la vía seca. La vía húmeda podría ser igualmente aceptable, pero en principio, se ha creído aconsejable no depender de un abundante suministro de agua, que añadiría una importante condición a las exigidas para una posible implantación industrial.

La separación electrostática, que es muy discriminatoria, requiere un más cuidadoso acondicionamiento de la roca antes de su tratamiento, debido al relevante papel que juegan las cargas superficiales. Esta técnica puede ser muy indicada - en competencia con la flotación - para una etapa posterior en la cual se trate de separar el cuarzo de los feldespatos, e incluso éstos entre si.

La separación magnética por vía seca no necesita más requisitos que una adecuada granulometría y un campo magnético suficientemente intenso (10.000 - 18.000 oersted). Además - por varias razones - se debe extraer el polvo del material molido antes de someterlo al tratamiento de separación magnética.

Los ensayos de purificación se han realizado sobre los llamados granito grueso (Granito G) y granito fino (Granito F), ya mencionados anteriormente, que representan muy bien a las leucoadamellitas masivas de grano medio y fino del macizo de La Cabrera, recientemente descritas en un amplio estudio sobre los materiales graníticos hercínicos del Sistema Central español (37).

11.2.-Purificación del granito grueso (Granito G)

La muestra natural de granito grueso, en trozos de unos 2 cm., ha sido mantenido a 720°C durante 2 horas, calentándose u enfriándose con el propio horno.

Este tratamiento térmico provoca abundantes fracturas y los granos de los distintos minerales constituyentes se independizan mejor que cuando la roca sufre una fracturación inducida por medios mecánicos. Como después veremos, al estudiar el granito fino se puede lograr una purificación magnética muy aceptable en determinados tamaños de grano sin recurrir a este tratamiento previo de liberación de granos por fracturación térmica, y sin necesidad de alterar térmicamente la susceptibilidad magnética de los minerales coloreados.

Los trozos de granito grueso, una vez frios, se han desmenuzado con gran facilidad, incluso con la sola presión de los dedos. La totalidad de la muestra ha sido desmenuzada así, excepto algunos trozos un poco más duros, que han sido rotos con mucha facilidad en mortero de porcelana. Con este tratamiento térmico se ha producido además un notable cambio de color de la biotita, la cual ha pasado de negro brillante a un color rojizo.

La muestra, así desmenuzada, ha sido separada en distintos tamaños de grano. La purificación magnética de cada una de estas fracciones se ha realizado en un separador isodinámico Frantz, modelo L - 1 (fig. 12) con una inclinación lateral de 5° y una

inclinación vertical de 15° . Cada fracción ha sido pasada por el separador, utilizando una intensidad de 0,4 Amp. y una vibración de 6 en la escala del aparato. De este modo se ha logrado dividir el material en dos fracciones: Una muy enriquecida en biotita y otra que contiene la fracción blanca, impurificada aún con algo de biotita y con granos mixtos. Posteriormente, esta fracción blanca ha sido sometida a la acción del separador, pero esta vez con una intensidad de 1,2 Amp. Con este tratamiento se ha obtenido una fracción impura - constituida casi en su totalidad por granos mixtos - y una fracción blanca que es la que se considera ya purificada. En resumen: El material original ha quedado clasificado en tres fracciones: a) Fracción purificada, b) Fracción mixta y c) Fracción enriquecida en biotita.

En la Tabla 15 se presentan los rendimientos gravimétricos de esta separación, junto con el contenido en Fe_2O_3 de la fracción purificada. En la fig. 13 puede apreciarse claramente el resultado obtenido en la purificación de las distintas fracciones granulométricas.

De todos los tamaños de grano estudiados, los que se han brindado a una mejor separación de la biotita han sido los comprendidos entre 0,25 y 0,125 mm. El concentrado de esta fracción granulométrica contiene solamente 0,08 - 0,09% de óxido de hierro. Este valor está probablemente muy próximo al del óxido de hierro contenido como impureza en los propios minerales del concentrado. Para comprender mejor la significación de estos resultados debe tenerse presente que los feldespatos comerciales contienen cantidades de Fe_2O_3 de ese orden o superiores. Así, por ejemplo, los análisis químicos de trece feldespatos comerciales extranjeros de gran difusión, muestran contenidos en Fe_2O_3 comprendidos entre 0,04 y 0,22%.

También es notable el hecho de que en el amplio margen de tamaños comprendido entre 0,06 y 1,20 mm. se haya conseguido una tan elevada purificación. Los contenidos en Fe_2O_3 varían sólo entre

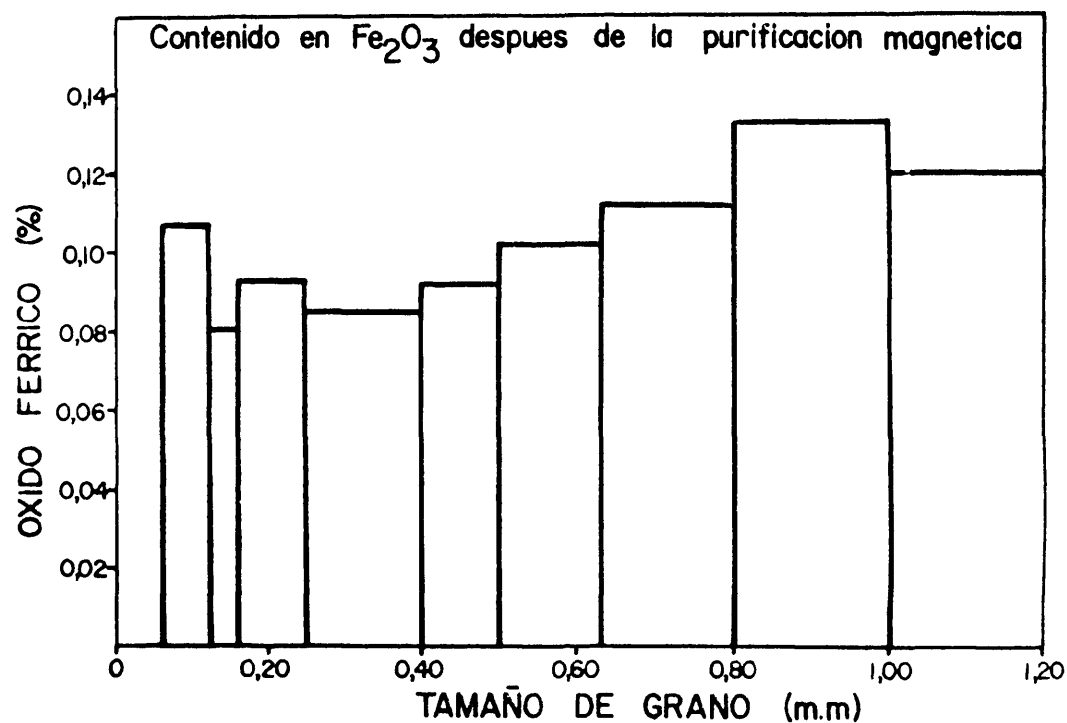


Fig. 13.-Contenido en Fe_2O_3 de las diversas fracciones granulométricas del granito grueso (Granito G) después de su purificación magnética realizada en un separador isodinámico Frantz.

0,08 y 0,13% (Tabla 15). Como después veremos, en el granito fino, tratado en distintas condiciones, se obtienen para el mismo intervalo de tamaños, contenidos en Fe_2O_3 que varían entre 0,09 y 0,65% (Tabla 17).

Las distribuciones de tamaños de grano de los minerales que componen la roca, el modo de fractura, bien sea puramente mecánica o termomecánica, con intervención de los esfuerzos originados durante la transformación $\alpha \rightarrow \beta$ del cuarzo a 573°C , y la posible modificación de las propiedades magnéticas de los minerales indeseables por acción del calor, son factores importantísimos a tener en cuenta al enjuiciar el comportamiento de estas rocas a la purificación magnética.

11.3.-Purificación del granito fino (Granito F)

La purificación del granito fino ha sido realizada con un separador de rotor inducido y también con un separador de discos extractores. A continuación se van a describir tres ensayos independientes de purificación: Uno con separador de rotor y dos con separador de discos.

11.3.1.-Operación con separador de rotor inducido

En un separador SIME de rotor inducido se ha realizado la purificación de dos fracciones granulométricas de granito fino: 0,5 - 0,1 mm. y 0,1 - 0,05 mm. De la primera fracción se han purificado 23 Kg. y de la segunda 5 Kg. Tanto en un caso como en otro se ha hecho pasar tres veces el material por el separador. El aparato utilizado es de un solo rotor. El paso triple a través de este aparato puede en cierto modo asemejarse al paso a través de un aparato industrial constituido por tres unidades en cascada. Las condiciones de trabajo del aparato han sido las siguientes:

Para la fracción de 0,5 a 0,1 mm.: Angulo de la chapa divisoria: 45° ; Intensidad: 9A; Intensidad de la vibración del alimentador: 60; Velocidad del rotor: 250 rpm.

Al pasar la fracción de 0,5 a 0,1 mm. se ha recogido un 3,83% en peso de residuo magnético, y al pasar la de 0,1 a 0,05 mm., dicho residuo ha sido de 5,41%. Conviene señalar a este respecto que en la purificación realizada con el separador de discos extractores, que se describe más adelante (Tabla 17) se recogen cantidades menores de fracción magnética (1,34 a 2,14%). El distinto modo de funcionamiento de ambos separadores puede servir de base para interpretar estas diferencias. Además hay que tener presente como influye en el caso de uno y otro separador la amplitud de la distribución granulométrica del material objeto de la purificación.

En la Tabla 16 se muestran los análisis químicos de ambas fracciones granulométricas de granito purificado. Como puede apreciarse, en ambas fracciones se ha logrado una buena purificación. La fracción de 0,1 a 0,05 mm. se presta a una purificación más perfecta (0,08%) debido a una más completa liberación de los granos. En la fracción de 0,5 a 0,1 mm. se observa la presencia de algunos granos mixtos, y el análisis acusa una mayor cantidad de Fe_2O_3 (0,14%).

11.3.2.-Operación con separador de discos extractores

En una primera operación, el granito fino (Granito F), dividido en siete fracciones granulométricas, ha sido purificado magnéticamente en un separador industrial de tres discos extractores y se han obtenido los rendimientos que se exponen en la Tabla 17. En la misma Tabla se muestran también los contenidos en óxido ferrico de las fracciones no magnéticas, consideradas como granito purificado. La determinación del óxido férrico ha sido realizada por fotolorimetría con ácido sulfosalicílico.

A simple vista se observa que las fracciones magnéticas de tamaño de grano superior a 0,30 mm. contienen apreciables cantidades de granos de cuarzo o de feldespato unidos a los de biotita. Esta impurificación por inclusiones magnéticas de los minerales no magnéticos se hace más intensa a medida que aumenta el tamaño de grano. Las fracciones de tamaño de grano más aptas para la separación magnética en este granito fino (Granito F) son las comprendidas entre 0,6 y 0,06 mm., aunque en tamaños superiores se produce tam-

T A B L A 16

ANALISIS QUIMICO DE DOS FRACCIONES DE GRANITO FINO (GRANITO F)
PURIFICADAS MAGNETICAMENTE EN UN SEPARADOR DE ROTOR INDUCIDO

	Fracción 0,5 - 0,1 mm.	Fracción 0,1-0,5 mm.
Pérdida al fuego (1.100° C)	0,33	0,28
SiO ₂	77,90	79,30
Fe ₂ O ₃	0,14	0,08
TiO ₂	Indicios	Indicios
Al ₂ O ₃	12,19	11,03
CaO	0,87	0,83
MgO	0,02	0,04
Na ₂ O	3,45	3,55
K ₂ O	4,50	5,02
Suma	99,40	100,13
K ₂ O + Na ₂ O (%)	7,95	8,57
K ₂ O / Na ₂ O (en peso)	1,30	1,41

T A B L A 17

RESULTADO DE LA PURIFICACION MAGNETICA DEL GRANITO FINO
(GRANITO F) REALIZADA EN UN SEPARADOR DE DISCOS EXTRACTORES

Tamaño de grano (mm.)	Peso de la fracción magnética separada (%)	Contenido en Fe_2O_3 de la fracción no magnética (%)
1,2 - 1	2,14	0,65
1 - 0,60	1,64	0,47
0,60 - 0,43	1,34	0,33
0,43 - 0,30	1,78	0,18
0,30 - 0,20	2,03	0,14
0,20 - 0,12	2,12	0,10
0,12 - 0,060	2,12	0,09

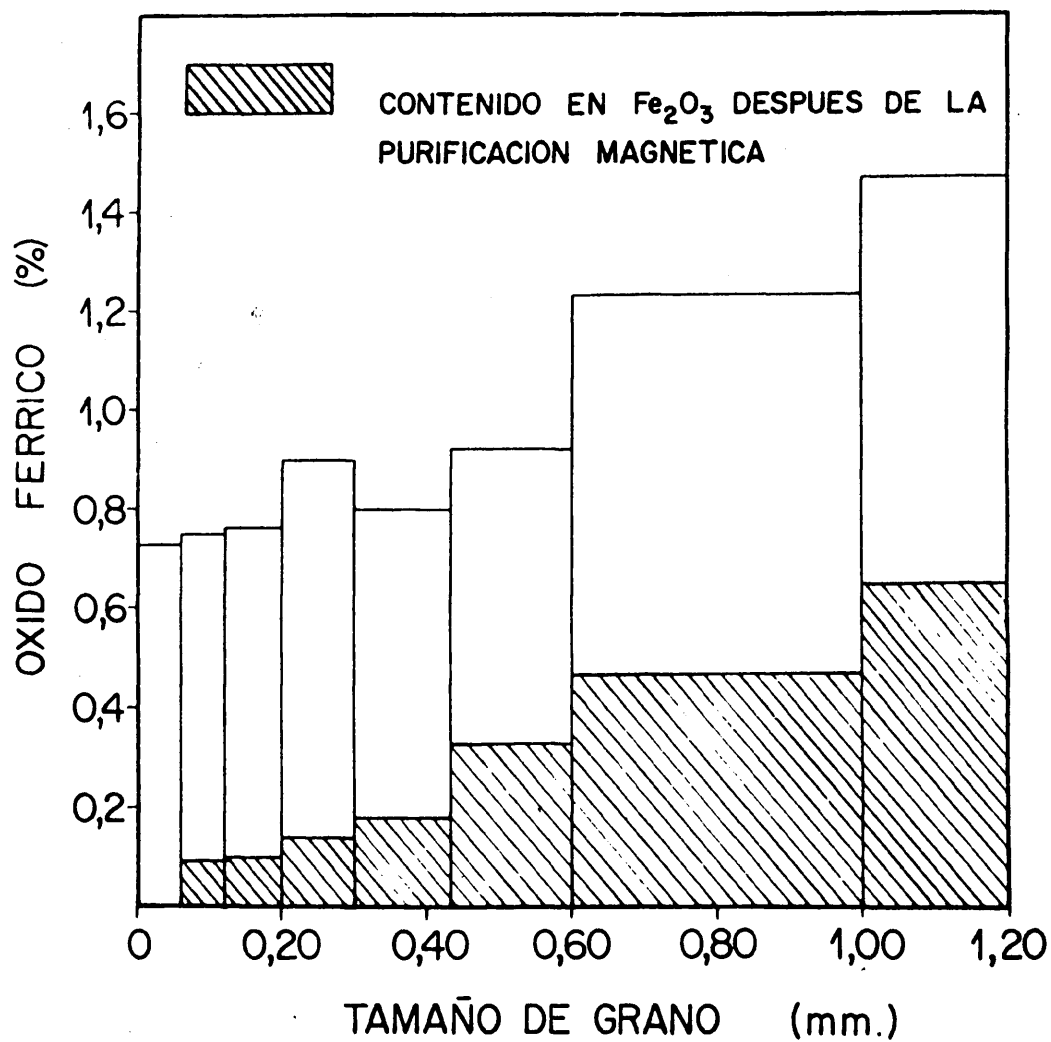


Fig. 14.-Contenido en Fe₂O₃ de las diversas fracciones granulométricas del granito fino (Granito F) antes y después de la purificación magnética realizada en un separador de discos extractores.

bién una importante purificación. La fracción granulométrica de tamaño inferior a 0,06 mm. no ha sido sometida a purificación magnética por considerar que se halla por debajo de los límites racionales de trabajo en vía seca. Esta fracción, a todos los efectos prácticos, se considera como no purificable y debe hallar aplicación en la fabricación de productos cerámicos que tengan mayor tolerancia para las impurezas.

En la fig. 14 se presenta en forma gráfica el resultado de la purificación magnética de este granito, indicándose el contenido en Fe_2O_3 que posee dicho granito antes y después de su paso por el separador de discos extractores. Debe observarse que la eficacia de la separación es muy notable en las fracciones finas ensayadas, llegándose a contenidos en Fe_2O_3 de tan sólo 0,09%.

11.3.3.-Operación industrial de molienda, tamizado y purificación magnética de cinco toneladas de granito

En una operación, realizada a escala industrial, se ha hecho el tratamiento completo de unas 5 toneladas de granito fino, partiendo de una gravilla de unos 2 cm. de tamaño máximo. Este tratamiento ha podido ser hecho gracias a la desinteresada colaboración de El Corindón Español, S.A. de Valencia, que ha permitido el uso de algunas de sus instalaciones de molienda, tamizado y separación magnética. En breves palabras, la secuencia de los procesos ha sido la siguiente: La gravilla ha sido elevada hasta una tolva para iniciar su ciclo de molienda. Desde la tolva, la gravilla ha sido alimentada a un molino de análogas características, regulado con una mayor aproximación entre sus rodillos. El material molido ha pasado por gravedad a una batería de tamices vibratorios. Las fracciones 0,6 - 0,35 mm., 0,35 - 0,23 mm., 0,23 - 0,06 mm. y 0,06 - 0 mm. han sido recogidas por separado, y el rechazo sobre el tamiz de mayor abertura de malla ha sido reincorporado al ciclo de molienda. La fracción más fina, de tamaño inferior a 60 micras, ha sido envasada directamente, sin sufrir purificación alguna. Las otras tres fracciones han sido tratadas en un separador magnético de tres discos extractores, recogiendo por un lado la fracción no magnética arrastrada por la cinta transportadora, y por otro la

fracción magnética que extraen los discos.

La secuencia de las operaciones se presenta esquemáticamente en la fig. 15.

Los 4.660 Kg. de material envasado resultante de esta operación han quedado repartidos del siguiente modo: 26,9% de fracción purificada de 0,6 a 0,35 mm.; 32,3% de fracción purificada de 0,35 a 0,23 mm.; 34,4% de fracción purificada de 0,23 a 0,06 mm.; 4,3% de fracción sin purificar de tamaño inferior a 0,06 mm. y 2,1% de las fracciones magnéticas separadas, lo cual supone un 93,6% de material purificado obtenido.

En la tabla 18 se exponen los análisis químicos de las fracciones separadas durante esta prueba industrial. En la última columna se presenta el análisis de una muestra de polvo producido durante la molienda, que ha sido recogido por el equipo de aspiración. El análisis granulométrico de esta fracción ultrafina ha dado el siguiente resultado:

Mayor de 25 μ , 6,6%; 25-20 μ , 2,9%; 20 - 10 μ , 29,7%; 10-5 μ , 51,4%; 5-2,5 μ , 5%; 2,5-1,6 μ , 1,9%; 1,6-1 μ , 1,2%; 1-0,5 μ , 0,7%; menor de 0,5 μ , 0,6%.

Los datos de la Tabla 18 permiten comprobar - y esta vez como resultado de una prueba industrial - que las fracciones finas se enriquecen en la suma de álcalis, se hacen más sódicas y se empobrecen en minerales conteniendo óxidos de hierro. El caso del polvo atmosférico, de gran finura, recogido por aspiración, constituye un magnífico ejemplo de desproporción de constituyentes. El contenido en óxido de hierro, por simple molienda, sin separación magnética alguna, ha descendido desde un valor medio de la roca de 1,12% a 0,60%, y la suma de álcalis, que es de 8,07% en la roca original, alcanza en esta fracción un valor de 9,10%.

La prueba industrial ha permitido hacer algunas reflexiones que pueden ser útiles con vistas a una futura explotación:

1.-Los molinos de cilindros lisos han dado una distribución de tamaños de grano, con altos contenidos en el intervalo deseable de

0,60 a 0,06 mm., y muy baja proporción de finos, inferiores a 0,06 mm. que, como se ha dicho anteriormente, no son fáciles de purificar.

A pesar de esta ventajosa distribución de tamaños, antes de tomar una decisión definitiva de tipo industrial, sería aconsejable ensayar el comportamiento del granito en molinos vibratorios de barras o de bolas, que dan altos rendimientos y son fáciles de mantener. Además permiten una más fácil captación del polvo originado durante la molienda.

2.-En el proyecto de una futura instalación de molienda de granito por vía seca hay que dedicar especial atención a la captación de polvo, tanto durante la molienda como después, en una operación específicamente dedicada a este fin, antes de someter las arenas al tamizado. Con ello, aparte de asegurar unas adecuadas condiciones de salubridad, se recupera un material de gran finura que posee una composición química ventajosa.

3.-La purificación magnética en un separador industrial de discos extractores parece adecuada, aunque se cree que la purificación podría mejorarse transportando el material en cintas escalonadas, de tal forma que el lecho de partículas que pasa por debajo del primer disco extractor sufra un volteo al caer a una segunda cinta y pase ya volteado por debajo del siguiente disco extractor. La misma operación de volteo ha de producirse antes de pasar al tercer disco extractor. Esta modificación que se propone tiene como objeto facilitar la extracción sacando a la superficie del lecho las partículas magnéticas que se hallan en el fondo cubiertas por otras no magnéticas.

No se tiene experiencia práctica de purificación de granito en separadores múltiples de rotor inducido montados en cascada, que son equipo habitual, en muchas industrias de tratamiento de minerales, aunque evidentemente, los resultados serán análogos a los que se han obtenido con el granito fino (Granito F) en tres pasadas por el separador unitario de rotor inducido. De todos modos antes de hacer una elección definitiva, sería aconsejable estudiar comparativamente los rendimientos en ambos tipos de separadores industriales.

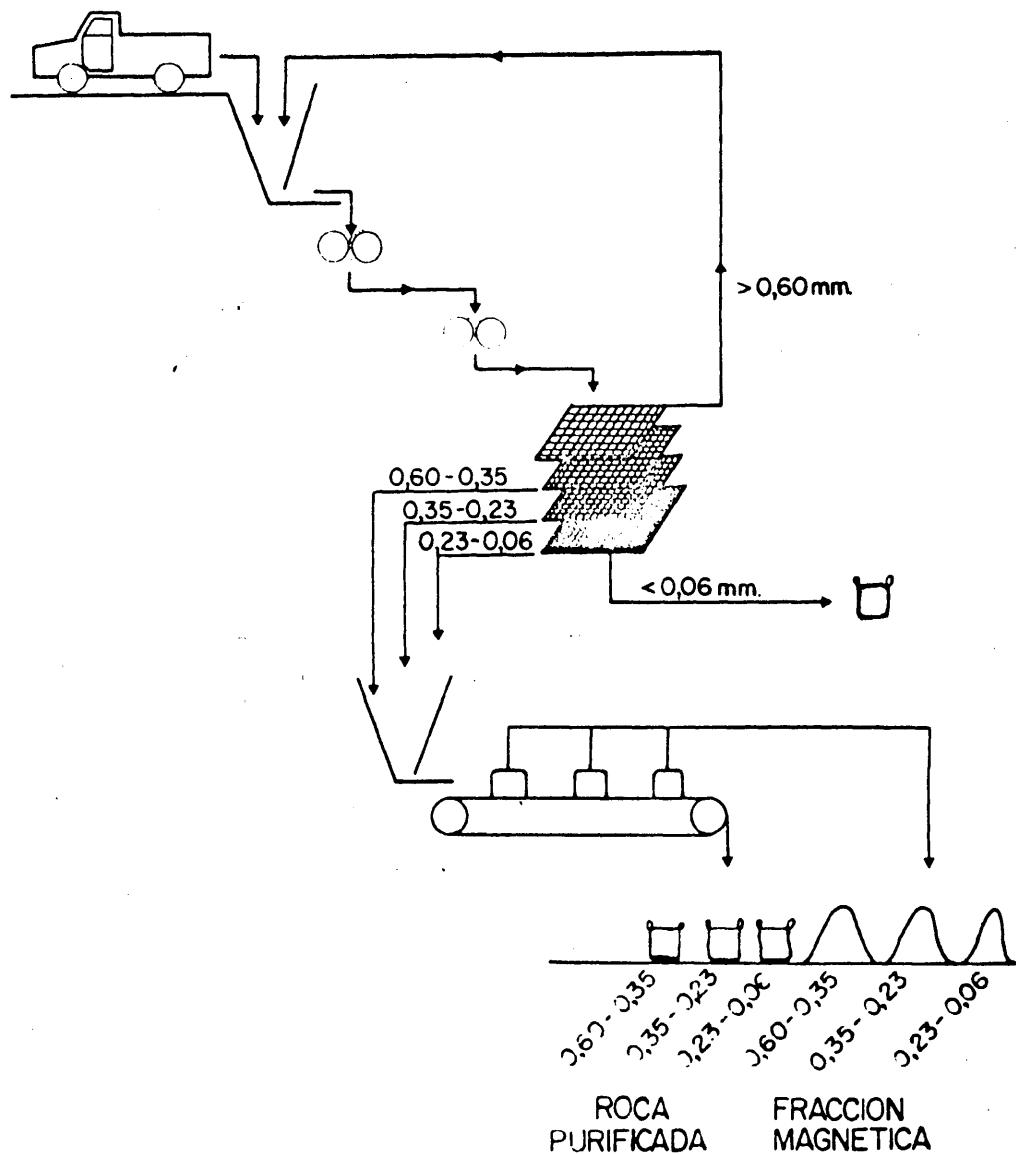


Fig. 15.-Esquema de las operaciones de molienda, tamizado y purificación del granito, realizadas en una prueba industrial.

T A B L A 18

ANALISIS QUIMICO DE LAS FRACCIONES DE GRANITO FINO PURIFICADO SEPARADO DURANTE LA PRUEBA INDUSTRIAL

Fracción granulométrica	0,60 - 0,35 mm. %	0,35 - 0,23 mm. %	0,23 - 0,06 mm. %	Polvo ambiental reco- gido durante la molien- da
Pérdida por calcinación a 1.100°C	0,39	0,34	0,32	0,36
SiO ₂	76,60	78,23	77,19	72,40
Fe ₂ O ₃	0,25	0,23	0,23	0,60
TiO ₂	--	--	--	--
Al ₂ O ₃	12,80	11,75	12,50	15,82
CaO	1,01	0,90	0,87	1,01
MgO	0,04	0,03	0,04	--
Na ₂ O	3,25	3,23	3,60	3,85
K ₂ O	5,00	4,70	5,00	5,25
Suma	99,34	99,41	99,75	99,29
K ₂ O + Na ₂ O (%)	8,25	7,93	8,60	9,10
K ₂ O/Na ₂ O (en peso)	1,54	1,45	1,39	1,36

4.-El material procedente de la prueba industrial descrita ha quedado clasificado en cuatro fracciones, cuyo uso lógico parece ser el siguiente: La fracción purificada de 0,35 a 0,23 mm. para la fabricación de vidrio. Las otras dos fracciones purificadas (0,60 - 0,35 mm. y 0,23 - 0,06 mm.), sometidas por separado, a ulterior molienda en molinos de bolas o similares, hasta finura de impalpable, para la fabricación de porcelana y loza. La fracción no purificada, de tamaño inferior a 60 micras, para la fabricación de productos cerámicos de tipo porcelánico o de grés, en los cuales no sea inconveniente un contenido en Fe_2O_3 un poco alto. Análoga aplicación podría encontrar el polvo recogido por el equipo de aspiración. Los márgenes de tamaños indicados pueden sufrir alguna modificación, atendiendo por una parte, a la morfología del granito, y por otra, al margen de tamaños que admita la fabricación de vidrio. Evidentemente, esta fracción de tamaños, si no es utilizada por la industria vidriera, puede molerse hasta impalpable como las otras dos, y ser suministrada a la industria cerámica.

Como se verá en capítulos posteriores, la obtención práctica de productos de cerámica y de vidrio ha demostrado que estos criterios de aplicación son válidos.

12.-COMPORTAMIENTO TERMICO DEL GRANITO PURIFICADO

Prescindiendo de las transformaciones térmicas de la biotita y de los minerales accesorios que contiene el granito, y de las reacciones de estos componentes con los feldespatos y el cuarzo, las reacciones principales que ocurren en el granito son, en primer lugar, las que se producen entre los feldespatos para dar cristales mixtos, y en segundo, y a temperaturas más elevadas, la reacción con el cuarzo, la cual tiene lugar con formación de fase líquida.

Con el fin de lograr un acercamiento a este esquema simplificado de reacciones, se ha utilizado en la experimentación un granito purificado magnéticamente, que llamaremos "concentrado de granito", en el cual, prácticamente, ya no existe biotita, y puede considerarse como una mezcla de feldespatos y cuarzo.

Por otra parte ha interesado conocer si el comportamiento térmico de este concentrado de granito difiere - desde el punto de vista tecnológico - de una mezcla artificial de feldespato y cuarzo que posea una composición química análoga. Este comportamiento es importante para saber si al granito debe dársele una consideración específica - como tal granito - a la hora de formular las composiciones de cerámica y de vidrio, o si, simplemente, debe ser considerado como una mezcla de feldespatos y cuarzo, capaz de reemplazar a cantidades equivalentes de esos minerales en dichas formulaciones.

12.1.-Materias primas empleadas

Para realizar el estudio del comportamiento térmico se ha empleado una fracción de granito F purificada magnéticamente, en la cual se ha hecho descender el contenido en Fe_2O_3 hasta 0,08%.

La razón gravimétrica $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ es 1,41 y la razón molar feldespato potásico/feldespato sódico es prácticamente la unidad (0,99).

El análisis químico de esta fracción de granito aparece en la Tabla 19 bajo la denominación de concentrado de granito, y su diagrama de difracción de rayos X en la fig. 16.

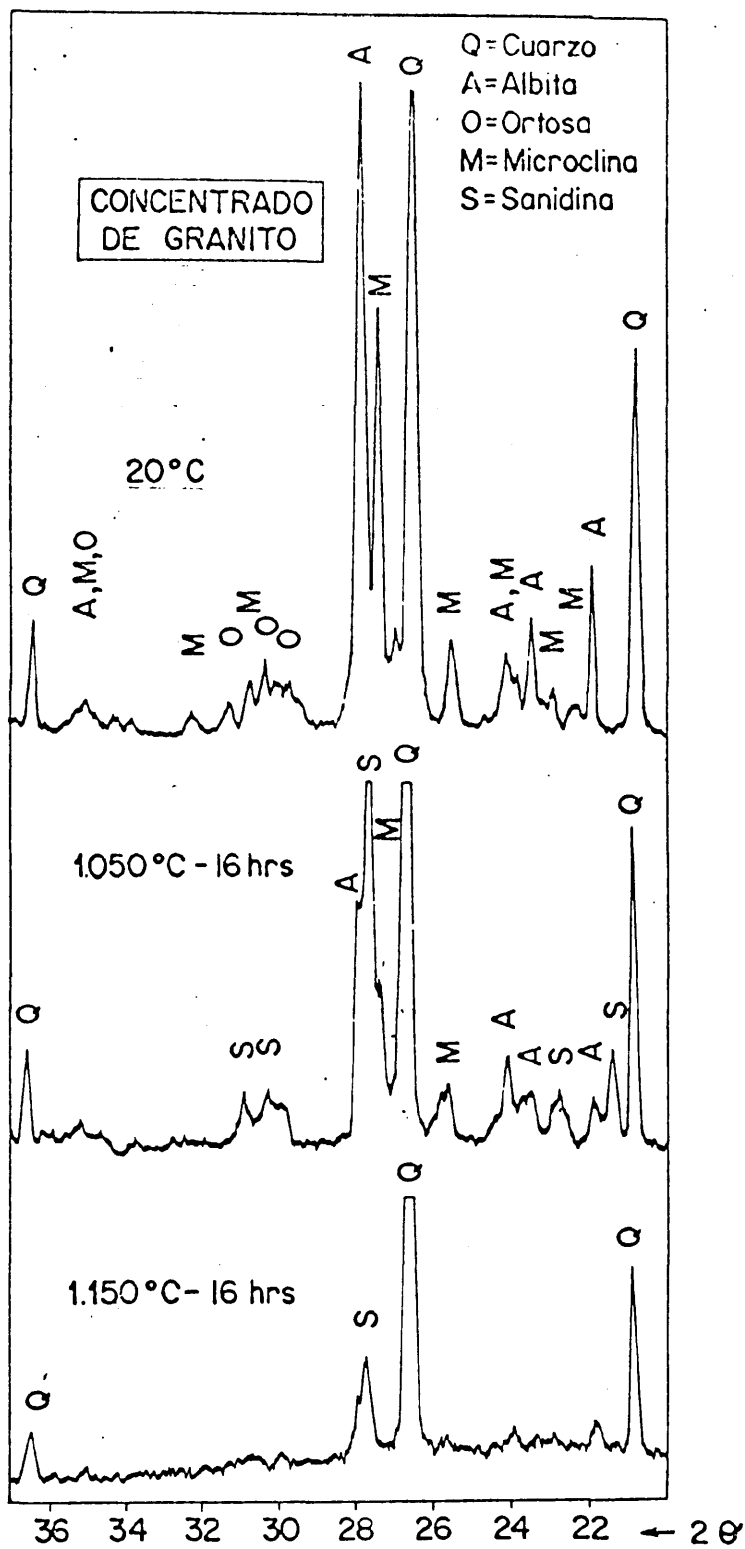


Fig. 16.-Evolución de las fases cristalinas con la temperatura en el concentrado de granito

También se ha empleado una mezcla física formulada con feldespatos sódico y potásico y cuarzo*, que posee una composición en óxidos muy próxima a la del concentrado de granito. Su análisis químico figura asimismo en la Tabla 19. Sobre esta composición paralela, que hemos denominado "granito artificial" se han realizado los mismos ensayos que con el concentrado de granito.

12.2.-Reacciones entre los feldespatos alcalinos

Las relaciones estructurales entre las diversas formas de feldespatos alcalinos son muy complejas y justifican plenamente el interés que los numerosos investigadores han dedicado a este tema en los últimos tiempos. Entre los trabajos más salientes cabe señalar los de Cole, Sörum y Kennard (38), Onorato, Penta y Sgarlata (39), Ribbe (40), Jones y Taylor (41), Bailey (44), Fergusson, Traill y Taylor (45), Williams y Megaw (46), Ribbe, Ferguson y Taylor (47), Barth (48) (49) (50), Chao, Hargreaves y Taylor (51), Donnay y Donnay (52), Ferguson (53), Ferguson, Traill y Taylor (54), Goldsmith y Laves (55), (56), Grundy, Brown y Mackenzie (57), Jones (58), Laves (59) (60) (61), Mackenzie (62) (63), Mackenzie y Smith (64) y Orville (65).

En la presente experimentación no se ha pretendido entrar a fondo en el estudio de las reacciones a altas temperaturas entre los feldespatos existentes en nuestro granito, debido a la dificultad de separar los diversos componentes feldespáticos del mismo, para hacer su cuidadoso análisis e identificación, y para utilizarlos por separado como especies reaccionantes. Por otra parte, el objetivo que se persigue al estudiar estas rocas es de índole más tecnológica, y de hecho, las reacciones que se produzcan entre los componentes del granito habrán de ser consideradas después en un contexto más amplio, cuando el granito forme parte de una composición de porcelana o de vidrio.

* 22,95% de Feldespato sódico comercial (F-727): (SiO_2 , 65,39%; Fe_2O_3 , 0,26%; Al_2O_3 , 20,50%; CaO , 1,39%; MgO , 0,47%; Na_2O , 9,45%; K_2O , 1,67%; pérdida por calcinación a 1.100°C , 0,69%) + 45,75% de feldespato potásico comercial (F-18): (SiO_2 , 68,97%; Fe_2O_3 , 0,33%; Al_2O_3 , 16,32%; CaO , 0,85%; MgO , 0,11%; Na_2O , 2,80%; K_2O , 9,00%; pérdida por calcinación a 1.100°C , 1,20%) + 31,30% de Cuarzo C (de 99,97% SiO_2)

T A B L A 19

ANALISIS QUIMICO DE LAS DOS MUESTRAS EMPLEADAS EN EL
ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO TERMICO DEL GRANITO

Muestra	Granito artificial (%)	Concentrado de granito (%)
Pérdida por calcinación a 1.100°C	0,71	0,28
SiO ₂	78,60	79,30
Fe ₂ O ₃	0,21	0,08
TiO ₂	---	Indicios
Al ₂ O ₃	11,17	11,03
CaO	0,71	0,83
MgO	0,16	0,04
Na ₂ O	3,55	3,55
K ₂ O	5,00	5,02
Suma	100,11	100,13

De todos modos, conviene recordar los principios esenciales de dichas reacciones. Los feldespatos $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ y KAlSi_3O_8 forman cristales mixtos que solamente son estables a temperaturas elevadas. Cuando existen condiciones de equilibrio, la exsolución se produce a temperaturas inferiores a unos 700°C .

En la fig. 17 se presentan de modo esquemático las relaciones de subsólidos de los feldespatos albita - ortoclasa, según la concepción de Orville (65). El miembro extremo, albita (Ab), es triclinico, y el otro miembro extremo, ortoclasa (Or), es monoclinico. El punto de transición varía rápidamente con la temperatura. Esta transición ha sido estudiada por Mackenzie (66), Donnay y Donnay (52) y Laves (61). Este último autor ha demostrado que la mencionada transición es de tipo desplazativo, como, por ejemplo, la de la alta - baja cristobalita, y en ella no se altera la distribución de los iones Al^{3+} , que sigue siendo idéntica a ambos lados de la línea de transición.

En la fig. 17, esta transformación desplazativa de monoclinica a triclinica aparece señalada con una línea recta que cruza la de solvus y luego continúa como línea de trazos hacia el interior de la región metastable de cristales mixtos. En la región que existe debajo de la línea de solvus, los cristales mixtos persisten indefinidamente a la temperatura ambiente en estado metastable.

En los extremos del diagrama, por encima de la línea de solvus se han marcado dos áreas muy oscuras en las cuales aparecen microclina y baja albita con la misma estructura cristalina. En esta estructura, en la que existe una distribución ordenada de iones Si^{4+} y Al^{3+} , los iones Al^{3+} ocupan una posición de cada cuatro posiciones tetraédricas estructuralmente equivalentes. En el lado derecho del diagrama se ha señalado un área difusa que marca la existencia de ortoclasa de estructura parcialmente desordenada. En ella, el aluminio migra hacia dos de las posiciones tetrahédricas. Al ir aumentando el desorden por difusión se llega al área blanca que hay encima de la línea de solvus, y que corresponde a la sanidina, con un desorden mucho mayor. A la izquierda del diagrama existe un área punteada que corresponde a

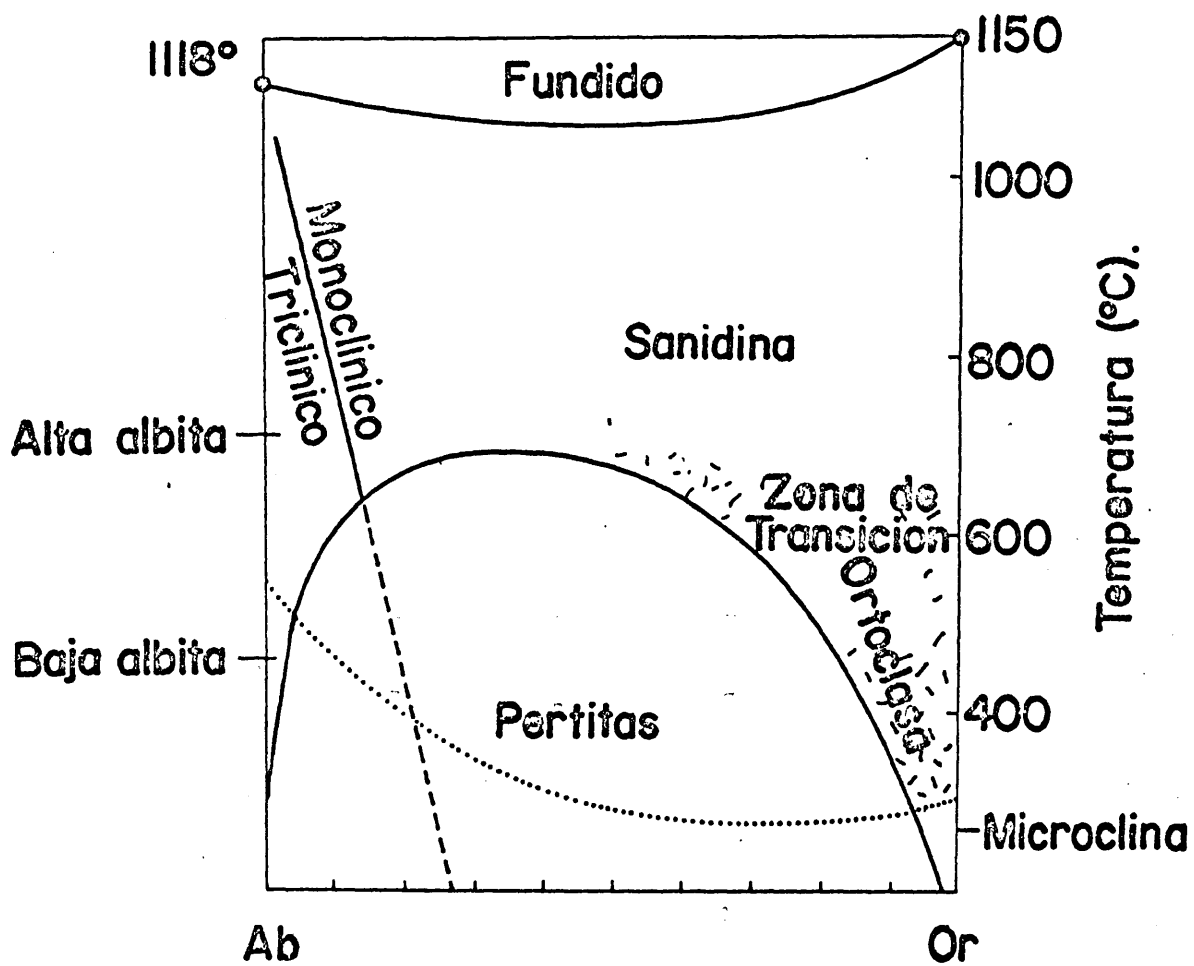


Fig. 17.-Relaciones de subsólidos en el sistema
 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (Ab) - KAlSi_3O_8 (Or) (según Orville (65))

la alta albita parcialmente desordenada, con un desorden que es distinto del que existía en la ortoclasa.

Al observar la fig. 17 se comprueba que en una composición molar 1:1 de feldespato potásico/feldespato sódico, como es la del granito F, la formación de sanidina ocurre a unos 650°C cuando prevalecen las condiciones de equilibrio. En el presente estudio, la formación de sanidina se ha observado a unos 900°C , en calentamientos del granito de 16 horas. Esta diferencia de temperatura que se aprecia parece indicar que los tiempos de 16 hrs. son insuficientes para alcanzar el equilibrio. Desde un punto de vista práctico, cabe señalar la escasa probabilidad de que durante la cocción cerámica se inviertan tiempos superiores a 16 horas en atravesar este intervalo de temperaturas. Lo probable, pues, es que en la cocción cerámica se forme la sanidina a temperaturas superiores a la de equilibrio.

La evolución de las fases cristalinas con la temperatura se ha seguido por difracción de rayos X, en muestras de granito que han sido calentadas a temperaturas comprendidas entre 800°C y 1.300°C a intervalos de 50°C y periodos de 16 horas. En la fig. 16 se presentan los diagramas de difracción de la muestra natural y de las muestras calentadas a 1.050°C y 1.150°C .

La microclina y la albita comienzan a desaparecer como tales fases cristalinas a unos 900°C , y paralelamente se forma una nueva fase cristalina - la sanidina - con características de solución sólida, que adquiere su máximo desarrollo poco antes de iniciarse la aparición de líquidos. En ausencia de cuarzo, esto ocurre a unos 1.100°C , como puede verse en la fig. 17, para una composición 50 Ab - 50 Or, en su incidencia con la línea de liquidus. Como después veremos, en presencia de cuarzo, la aparición de líquidos se produce a temperaturas muy próximas a los 1.000°C .

La deformación de las probetas por acción de estos líquidos de feldespato-cuarzo se inicia a temperaturas considerablemente superiores, como puede verse en las figs. 18 y 19 en las cuales se presentan los datos de microscopía de calefacción del concentrado

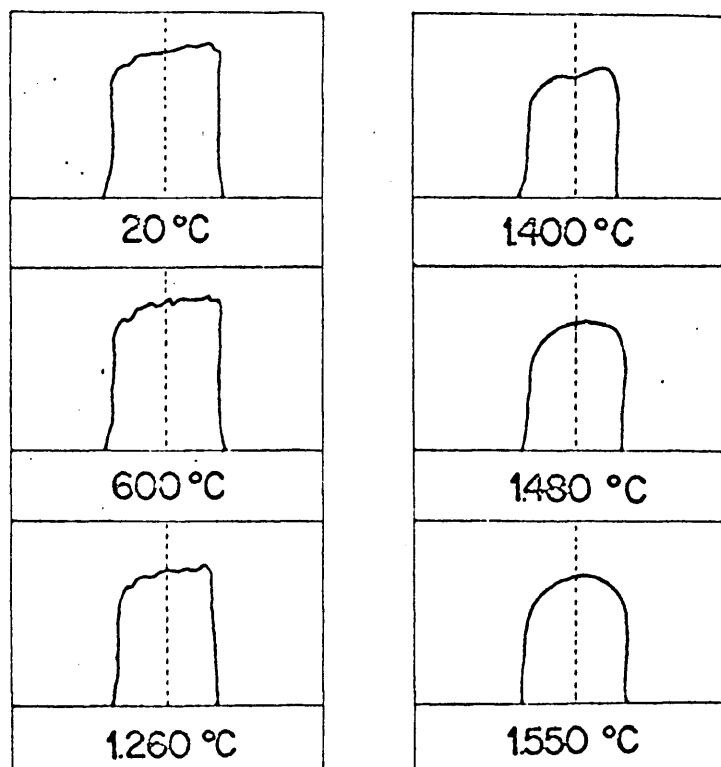


Fig. 18.-Microscopía de calefacción del concentrado de granito.

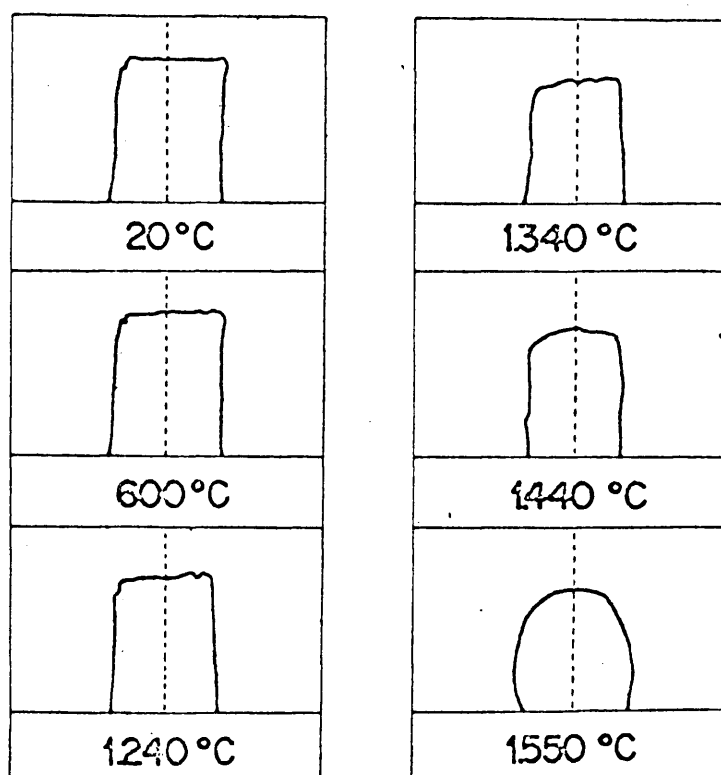
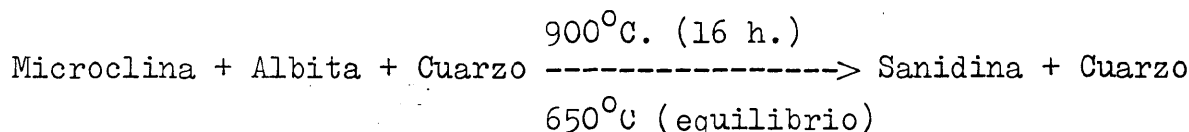


Fig. 19.-Microscopía de calefacción del granito artificial.

de granito y del granito artificial. Estas figuras demuestran que ambas sustancias tienen comportamientos muy análogos.

Para una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min.}$, el reblandecimiento se inicia aproximadamente a los 1.400°C , intensificándose progresivamente con la temperatura hasta llegar a un fundido muy viscoso a los 1.550°C . Este modo gradual de fundir tiene gran significación en cerámica.

En la región de subsólidos, el esquema de la reacción a que antes hemos hecho referencia es el siguiente:



12.3.-Reacciones de los feldespatos con el cuarzo

La composición química del granito, asimilando la suma de alcalis a K_2O , es muy próxima a la del eutéctico del sistema SiO_2 - Al_2O_3 - K_2O , como puede verse en la siguiente tabla:

	Concentrado de granito	Eutéctico del sistema SiO_2 - Al_2O_3 - K_2O
SiO_2	79,30%	79,5%
Al_2O_3	11,03%	11,0%
$\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$	8,57%	9,5%

La temperatura de eutéctico de este sistema (67) es de 985°C

La temperatura a la cual el cuarzo comienza a disolverse debe coincidir aproximadamente con la de aparición de líquido, ya que el cuarzo es compatible en estado sólido con la microclina y con la albita. Experimentalmente se ha comprobado que la disolución del cuarzo comienza a ser apreciable cuando se calienta el gra-

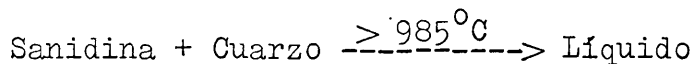
nito a 1.000°C , que es una temperatura muy próxima a la del eutético.

La disolución del cuarzo al crecer la temperatura, se ha estudiado mediante análisis roentgenográfico cuantitativo, determinando la cantidad de cuarzo residual después de cada calentamiento de la muestra durante un periodo constante de 16 horas. La determinación experimental del cuarzo se ha hecho siguiendo el método de las adiciones sucesivas, propuesto por Coopeland y Bragg (68), y utilizando para ello la línea de $2\theta = 20,85^{\circ}$ del cuarzo.

Paralelamente se ha estudiado la disolución del cuarzo en el concentrado de granito y en el llamado granito artificial, constituido por una mezcla física de feldespatos y de cuarzo, de composición química análoga a la del concentrado de granito.

En la fig. 20 se muestran los resultados obtenidos, que son prácticamente indiscernibles para ambas muestras (granitos natural y artificial). Como puede apreciarse en esta figura, la cantidad de cuarzo residual disminuye linealmente con la temperatura, para un tiempo constante de calentamiento de 16 horas, llegando a desaparecer casi por completo a 1.300°C .

La reacción que tiene lugar en esta etapa es:



Las características estructurales de los líquidos formados por disolución de cuarzo en los feldespatos han sido estudiados por Flood y Knapp (69).

Desde el punto de vista cerámica, esta reacción de disolución del cuarzo en los vidrios feldespáticos tiene gran significación, no solamente por lo que afecta a los aspectos químicos (velocidades de reacción y equilibrio de fases), sino también por el papel que desempeña la fase líquida en la evolución de la textura. Así por ejemplo, en las porcelanas, la disminución de la porosidad total, la modificación del tamaño de los poros, la gradual transformación de porosidad abierta en cerrada, y por último,

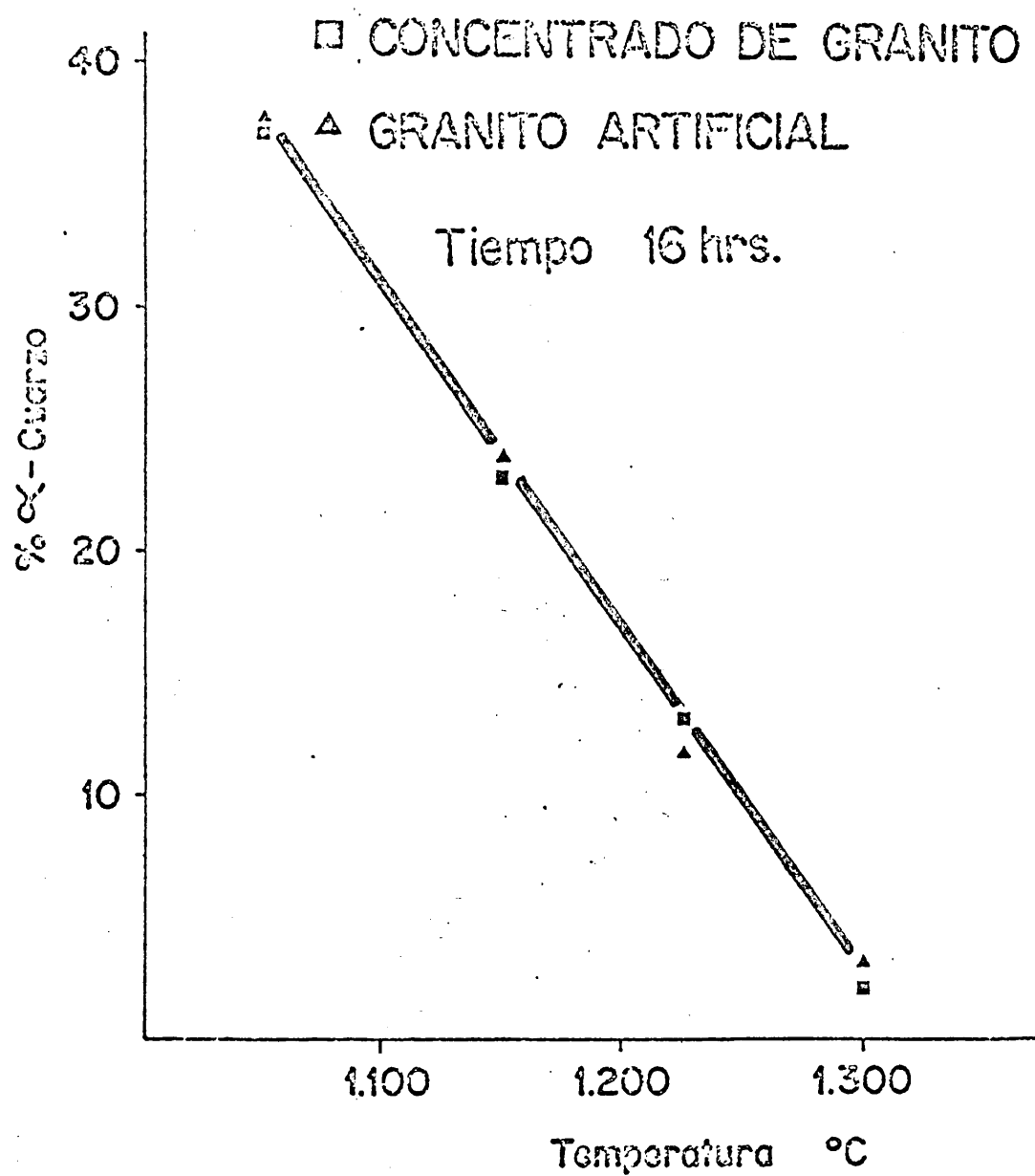


Fig. 20.-Disolución del cuarzo en función de la temperatura,
en el concentrado de granito y en el granito artificial.

la evolución de la porosidad cerrada, son fenómenos que están relacionados con la cantidad, con la composición y con el comportamiento físico de los fundidos feldespatícos.

12.4.-Vidrios feldespatícos

La estructura de los feldespatos fundidos tiene cierta semejanza con la de los feldespatos sólidos. Su entropía de fusión es pequeña, lo cual significa que no se producen cambios estructurales importantes durante la fusión. Según Kracek y Neuvonen (70), el calor de fusión y la entropía de fusión de la alta albita a 1.105°C son respectivamente $-\Delta H_f = 12.900 \text{ cal/mol}$ y $-\Delta S_f = 9,3 \text{ cal/grado/mol}$, y los de la albita natural, $-\Delta H_f = 16,300$ y $-\Delta S_f = 11,7$.

En la Tabla 20 se presentan las entalpías y las entropías a varias temperaturas de los feldespatos potásico y sódico, y de sus correspondientes vidrios, según Kelley (71). La comparación de estos datos permite comprender mejor las escasas diferencias estructurales que existen entre los feldespatos cristalinos y los vidrios correspondientes. Las constituciones iónicas en uno y en otro caso son análogas. En los fundidos los aniones son tetraedros polimerizados de SiO_4 y AlO_4 unidos entre sí formando redes tridimensionales, análogas a las que existen en los feldespatos cristalinos, pero más irregulares. Los cationes Na^+ y K^+ no ocupan posiciones fijas en la sustancia fundida, sino que gozan de una elevada movilidad. La existencia de una red tridimensional de esta naturaleza explica la alta viscosidad de los feldespatos fundidos, la cual a su vez está relacionada con el grado de polimerización. Los iones debilmente polarizantes, como el K^+ y el Na^+ , tienden a favorecer la polimerización, mientras que la presencia de iones Ca^{++} , tan frecuentes en la composición de los feldespatos, contribuye a la rotura de los macroiones en unidades de menor tamaño, y a la disminución de la viscosidad. Incluso, según este criterio, son diferenciables entre sí los efectos de los iones Na^+ y K^+ .

Barth (72) ha representado graficamente los datos de Bower (73)

T A B L A 20

ENTALPIAS Y ENTROPIAS A DIVERSAS TEMPERATURAS (SEGUN KELLEY (71))

Feldespató sódico $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$

T (°K)	$H_T - H_0$ (cal / mol)		$S_T - S_0$ (cal / grado / mol)	
	Albita	Vidrio	Albita	Vidrio
400	5.410	5.540	15,55	15,93
600	17.900	18.220	40,73	41,48
800	31.690	32.360	60,54	61,78
1.000	46.220	47.220	76,74	78,34
1.200	61.340	63.380	90,51	93,05
1.400	76.860	---	102,47	

Feldespató potásico, KAlSi_3O_8

T (°K)	$H_T - H_0$ (cal / mol)		$S_T - S_0$ (cal / grado / mol)	
	Feldespató - K	Vidrio	Feldespató - K	Vidrio
400	5.500	5.700	15,81	16,40
600	17.950	18.650	40,94	42,53
800	32.000	32.750	61,11	62,77
1.000	46.900	48.050	77,72	79,81
1.200	62.200	63.950	91,67	94,30
1.400	77.900	80.550	103,76	107,08

y de Kani (74) referentes a la variación de viscosidad con la temperatura en los feldespatos potásico, sódico y cálcico. En la fig. 21 puede verse esta representación, que es, ciertamente, muy ilustrativa.

La alta viscosidad de estos vidrios dificulta en extremo su cristalización y, por tanto, lo normal es que durante el enfriamiento de los fundidos se obtengan vidrios metastables a temperatura ambiente, que tienen un peso específico inferior al de las correspondientes fases cristalinas. Cuando se funde el feldespato potásico, se produce una expansión del 7,9%, y cuando se funde la albita, esta expansión alcanza un 9,5%. El paso de anortita a vidrio va acompañado de tan solo un 2,2% de expansión.

En la fig. 22 se reproduce la variación de la densidad y del volumen de la celdilla unitaria para los vidrios de la serie albita-ortoclasa, según Barth (72). Dado que la estructura del vidrio guarda analogía con la de los cristales, se puede, en cierto modo denominar celdilla unitaria del vidrio a un volumen que contenga, por término medio, cuatro moléculas de feldespato.

En la Tabla 21 se presentan los datos de viscosidad, según Kani (74), correspondientes a los fundidos de la serie feldespato sódico - feldespato potásico, a distintas temperaturas.

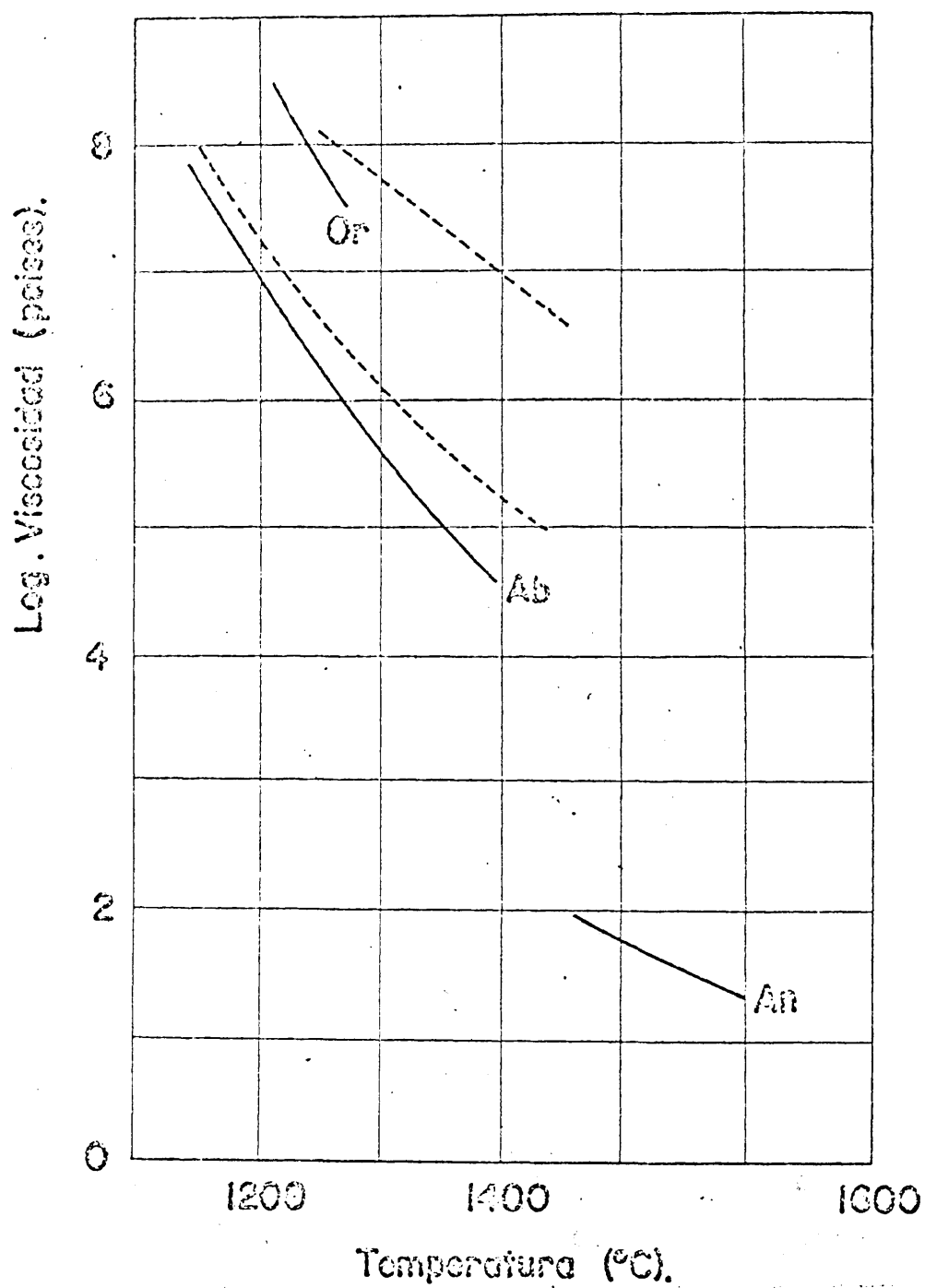


Fig. 21.-Variación de la viscosidad con la temperatura en los feldespatos de potasio, sodio y calcio (según Barth (72) con datos de Bowen (73) y Kani (74)).

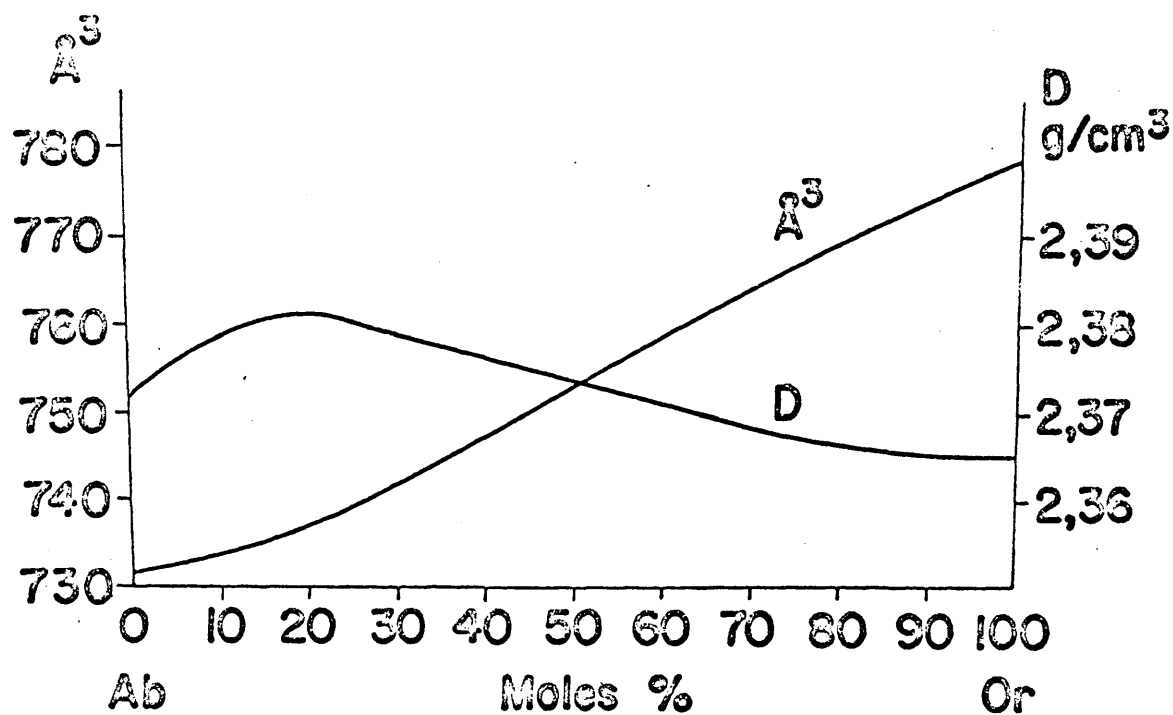


Fig. 22.-Densidad y volumen de celdilla de los vidrios de la serie albita-ortoclase (según Barth (72) con datos de Kani (74) y Franco y Schairer (75))

T A B L A 21

VISCOSIDAD, EN POISES, DE LOS FUNDIDOS DE LA SERIE FELDESPATO
SODICO-FELDESPATO POTASICO, (Según Kani (74)).

Temperatura °C	Or	100	80	60	40	20	0	Or
	Ab	0	20	40	60	80	100	Ab
1.300		--	--	--	--	--	$1,1 \times 10^6$	
1.350		--	--	$2,0 \times 10^6$	$1,5 \times 10^6$	--	$4,3 \times 10^5$	
1.400		--	$1,7 \times 10^6$	$7,6 \times 10^5$	$6,4 \times 10^5$	$4,5 \times 10^5$	$1,8 \times 10^5$	
1.450		4×10^6	7×10^5	$3,2 \times 10^5$	$2,5 \times 10^5$	$1,8 \times 10^5$	---	

13.-ESTUDIO DE LAS FRACCIONES EXTRAIDAS DEL GRANITO CON AYUDA DE UN SEPARADOR MAGNETICO

13.1.-Introducción

Cuando se somete el granito a purificación magnética se obtiene una fracción blanca, mayoritaria, constituida por feldespato y cuarzo, y una fracción coloreada enriquecida en minerales magnéticos, en la cual existen pequeñas cantidades de cuarzo, feldespato y otros minerales no magnéticos que han sido arrastrados esencialmente en forma de granos mixtos.

En una posible explotación futura de feldespato-cuarzo a partir de granito se han de producir necesariamente importantes cantidades de estos concentrados magnéticos ricos en minerales coloreados. Aunque dichos minerales se hallan en los granitos en proporciones pequeñas, que oscilan entre el 3 y el 10%, al tratarse de explotaciones industriales voluminosas, las cantidades de subproductos magnéticos que pueden producirse son más que suficientes para hacer pensar seriamente en su utilización.

Hasta ahora no existen aplicaciones conocidas para estos materiales en el campo general de la cerámica y del vidrio, lo cual es explicable, porque hasta estos últimos años no se ha visto como inminente la posibilidad de que puedan existir grandes disponibilidades en forma de subproductos.

La presente investigación no se ha mostrado ajena a esta inquietud, pero como es natural, ha dedicado su principal atención a sentar las bases de utilización del producto primario, que es el concentrado de cuarzo-feldespato. En el presente estado de la cuestión se ha pensado que no era procedente iniciar una investigación tecnológica dirigida a buscar aplicaciones de los minerales magnéticos del granito. Sin embargo, si que se ha considerado oportuno estudiar que contiene esa fracción magnética y cómo se comporta termicamente, porque el primer conocimiento es básico para intentar su aplicación en cualquier campo tecnológico, y el segundo es imprescindible para cualquier tipo de aplicación relacionado con la cerámica y el vidrio.

Se ha creído que la mejor aportación que se podría hacer ahora sería la de ofrecer alguna luz acerca de la composición y propiedades térmicas de los minerales coloreados contenidos en unas rocas graníticas tomadas como ejemplo - la leucoadamellitas de La Cabrera - que han sido extraídas magnéticamente en una operación de tamaño industrial. Es evidente que si se tratase de otros granitos habría que hacer un estudio análogo de las fracciones magnéticas que de él se obtuviesen. Los estudios de la fracción de feldespato - cuarzo del granito tienen siempre un sentido más universal que los que puedan hacerse sobre la fracción magnética, ya que los minerales que existen en esta última sufren variaciones más acusadas al pasar de un granito a otro.

13.2.-Rasgos estructurales de las micas y de las cloritas

Como veremos más adelante, la fracción coloreada obtenida de las leucoadamellitas de La Cabrera con ayuda de un separador de discos extractores, está constituida, principalmente por mica biotita a la cual acompañan cantidades importantes de clorita y cantidades menos significativas de mica muscovita.

La estructura de las micas, sus peculiaridades composicionales y sus variaciones polimórficas han sido estudiadas con detalle por Pauling (76), Mauguin (77) (78), Jackson y West (79) (80), Winchell (81) y Hendricks y Jefferson (82), entre otros.

La unidad estructural básica de las mismas es una capa compuesta por dos láminas de tetraedros de sílice entre las cuales existe una lámina central de octaedros. Los vértices de los tetraedros de sílice en ambas láminas están dirigidos hacia el centro de la unidad y están combinados con la lámina octaédrica para dar lugar a una capa simple, con la adecuada sustitución de grupos OH^- por $\text{O}^{=}$. La unidad elemental es la misma que la de la montmorillonita, excepto que algunos iones silicio están reemplazados por iones aluminio y la diferencia de carga resultante está compensada por iones potasio. Las capas unitarias se extienden indefinidamente en las direcciones a y b y están apiladas en la dirección c. Los iones potasio se sitúan entre las capas unitarias, alojándose en los

huecos de la superficie de oxigenos de las capas. Las capas adyacentes están apiladas de tal forma que los iones potasio equidistan de doce iones oxígeno, seis de cada capa (fig. 23).

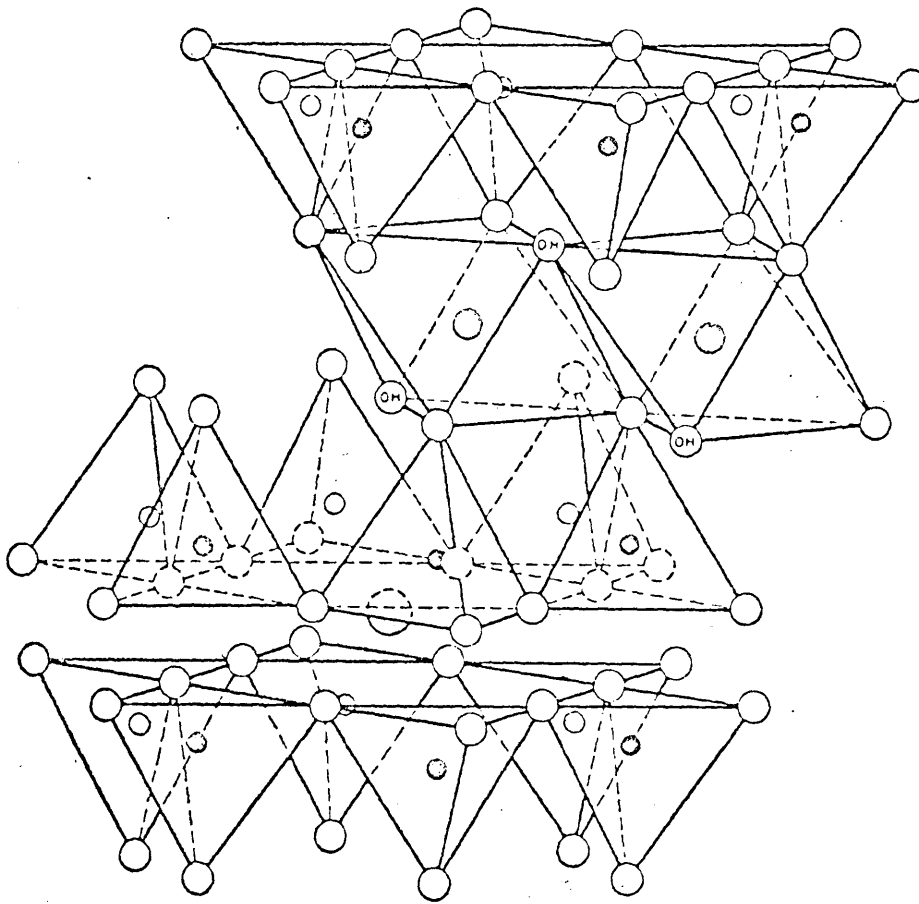
La muscovita es dioctaédrica, es decir, tiene ocupadas solamente dos tercios de las posibles posiciones octaédricas. Su lámina octaédrica está ocupada solamente por aluminio.

La fórmula estructural de la muscovita es $(\text{OH})_4\text{K}_2(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{Al}_4\text{O}_{20}$ y su composición teórica: 11,8% de K_2O ; 45,2% de SiO_2 ; 38,5% de Al_2O_3 y 4,5% de H_2O . El mineral es monoclinico y su celdilla unitaria está formada por dos capas de tetraedros-octaedros-tetraedros y posee los siguientes parámetros: $a = 5,2\text{\AA}$; $b = 9,0\text{\AA}$ y $c = 20,0\text{\AA}$ $\beta = 95^\circ 30'$.

Las micas biotíticas son trioctaédricas y en ellas, las posiciones octaédricas están ocupadas esencialmente por Mg^{++} , Fe^{++} y/o Fe^{3+} . Son ejemplos de estas micas la biotita, de fórmula $(\text{OH})_4\text{K}_2(\text{Si}_6\text{Al}_2)(\text{Mg}, \text{Fe})_6\text{O}_{20}$, y la flogopita, de fórmula $(\text{OH})_4\text{K}_2(\text{Si}_6\text{Al}_2)\text{Mg}_6\text{O}_{20}$. En la primera de ellas se produce una amplia variación de la proporción relativa de iones hierro y magnesio. Hendricks (82) ha puesto de manifiesto la existencia de al menos seis variaciones polimórficas de biotita, las cuales difieren por el número de unidades de tetraedros-octaedros-tetraedros contenidas en cada celdilla unitaria, y por la forma de empaquetamiento de las mismas. Se conocen celdillas unitarias de 1, 2, 3, 6 y 24 unidades de tetraedros-octaedros-tetraedros, con acoplamientos que dan lugar a formas monoclinicas, romboédricas o triclinicas.

La estructura de la clorita fué sugerida en primer lugar por Pauling (11). Posteriormente McMurchy (12) estudió este mineral con más detalle, verificó la estructura sugerida por Pauling y suministró información adicional acerca de sus dimensiones y simetría. Más adelante, Brindley y Robinson (83) (13) ampliaron considerablemente el conocimiento de la estructura de la clorita y de los diferentes miembros del grupo.

Todas las verdaderas cloritas tienen la misma red estructural.



- Oxigenos ⊕ Hidroxilos ○ Aluminio
 ○ ○ Silicio (una cuarta parte reemplazada por Aluminios)
 ○ Potasio

Fig. 23.-Esquema espacial de la estructura de la muscovita
 (según R.E. Grim (78) pág. 66)

En esta red alternan las capas de tipo mica y las de tipo brucita. Las capas son continuas en las direcciones a y b y están apiladas en la dirección c con desdoblamientos basales - entre las capas. Las capas de tipo mica son trioctaédricas y responden a la composición general $(OH)_4(Si,Al)_8(Mg,Fe)_6O_{20}$. La capa de tipo brucita tiene la composición general $(Mg,Al)_6(OH)_{12}$. La capa de mica está descompensada por sustitución de Al^{3+} por Si^{4+} , y esta deficiencia de carga se compensa con un exceso de carga en la capa de brucita como consecuencia de la sustitución de Al^{3+} por Mg^{2+} .

La estructura general de la clorita está ilustrada en la fig.24.

13.3.-Purificación de los concentrados magnéticos brutos

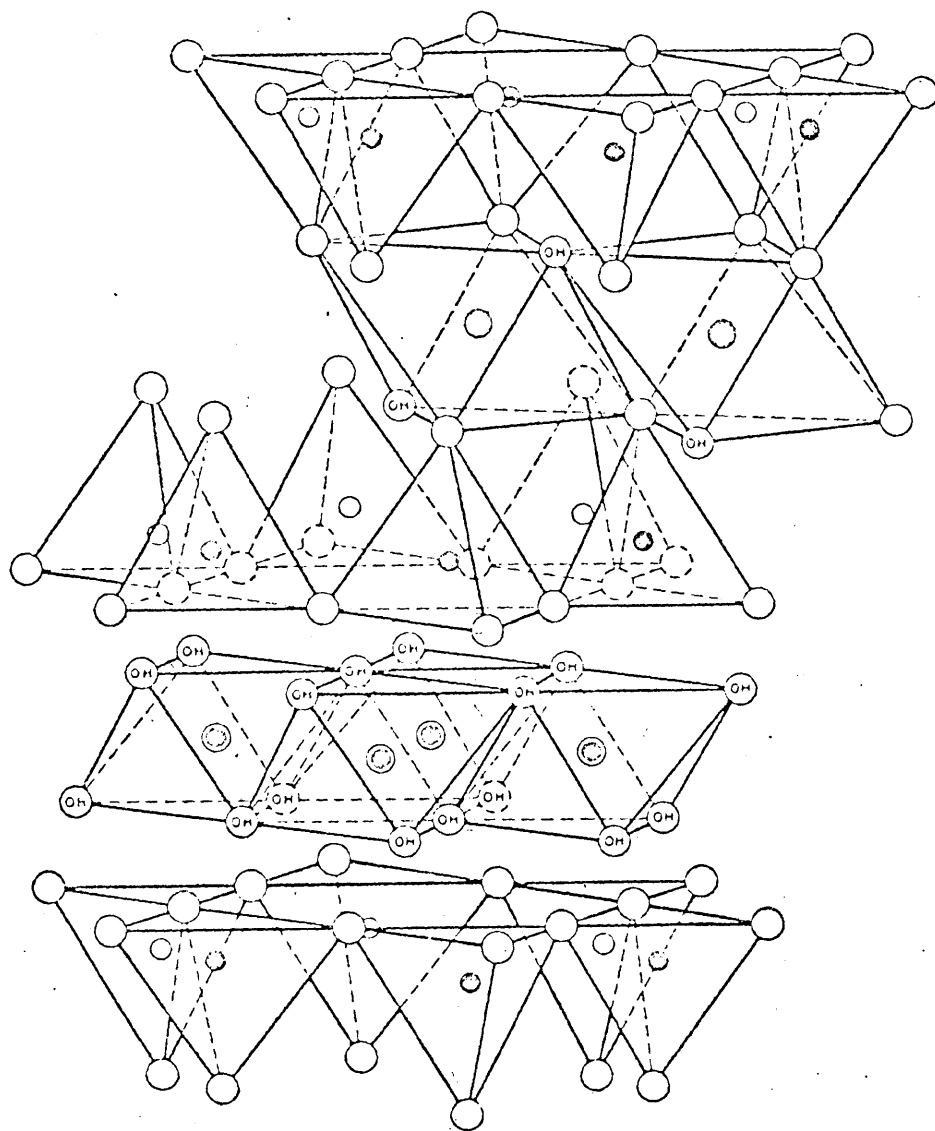
Para el estudio de los minerales coloreados y de su evolución térmica se ha dispuesto de abundante cantidad de concentrados magnéticos extraídos del granito durante la prueba industrial. Estos concentrados están separados en las mismas tres fracciones de tamaños que se utilizaron para la prueba industrial, es decir 0,60 - 0,35 mm.; 0,35 - 0,23 mm.; 0,23 - 0,06 mm.

Los concentrados magnéticos, tal como salen del separador de discos extractores, están impurificados por granos mixtos de minerales coloreados con cuarzo y feldespato, e incluso por granos libres de estos últimos minerales que no son magnéticos.

Es evidente que para este estudio es preferible centrar la atención en los propios minerales coloreados, y prescindir en la medida que sea posible del cuarzo y de los feldespatos que los acompañan, Ello supone la necesidad de realizar una nueva separación.

De las varias posibilidades que se ofrecen, para hacer una separación de pequeñas cantidades a escala de laboratorio se ha preferido hacer uso de las diferencias de peso específico de los distintos minerales en cuestión, y utilizar un líquido denso como medio de partición.

Los feldespatos tienen un peso específico variable, según su composición, entre 2,54 y 2,64 g/cm³; el peso específico de los minerales micáceos que son mayoritarios en la presente mezcla es variable y está comprendido entre 2,69 y 3,16 g/cm³. El peso espe-



- Oxigenos ⊕ Hidroxilos ○ Aluminio
 ○ ● Silicio ● Magnesio

Fig. 24.-Esquema espacial de la estructura de la clorita (según McMurphy (12))

cífico del cuarzo es $2,65 \text{ g/cm}^3$. A la vista de este grupo de valores se ha elegido el tetrabromoetano, de peso específico $2,91 \text{ g/cm}^3$, como medio líquido para efectuar la partición gravimétrica.

La purificación de las tres fracciones de tamaños de grano ($0,60 - 0,35 \text{ mm.}$; $0,35 - 0,23 \text{ mm.}$; $0,23 - 0,06 \text{ mm.}$) se ha llevado a cabo en un embudo de bromo conteniendo tetrabromoetano. Esta operación ha permitido separar cada muestra en dos fracciones: Una ligera y otra pesada. La fracción ligera está constituida por granos individuales de cuarzo y feldespato, por granos mixtos y por algunos granos de aspecto micáceo de peso específico inferior a $2,91 \text{ g/cm}^3$. La fracción pesada esta constituida casi en su totalidad por granos individuales de minerales micaceos y por una pequeña cantidad de granos mixtos, que se aprecia bien al tacto, y en algún caso también a la vista. Aunque estos granos mixtos son ostensibles a los sentidos, su participación cuantitativa en el conjunto es muy exigua. A todos los efectos prácticos, las muestras son válidas para el fin que se propone.

Estas fracciones pesadas, una vez separadas del tetrabromoetano, han sido lavadas con benceno y secadas en estufa a 60°C .

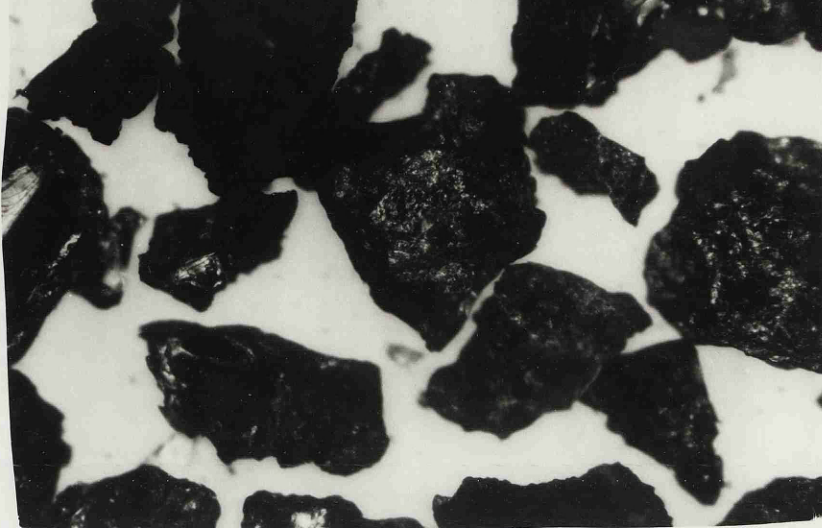
En la fig. 25 se presentan unas vistas fotográficas de estas muestras purificadas, obtenidas a 160 aumentos con un microscopio petrográfico Zeiss.

13.4.-Composición química y mineralógica de los concentrados magnéticos purificados

El análisis químico de las tres muestras purificadas se presenta en la Tabla 22.

En esta Tabla se observa que la pérdida por calcinación a 1.100°C aumenta al pasar de la fracción gruesa ($0,60 - 0,35 \text{ mm.}$) a la fina ($0,23 - 0,06 \text{ mm.}$), lo cual contribuye a confirmar la mayor abundancia de cloritas en las fracciones más finas.

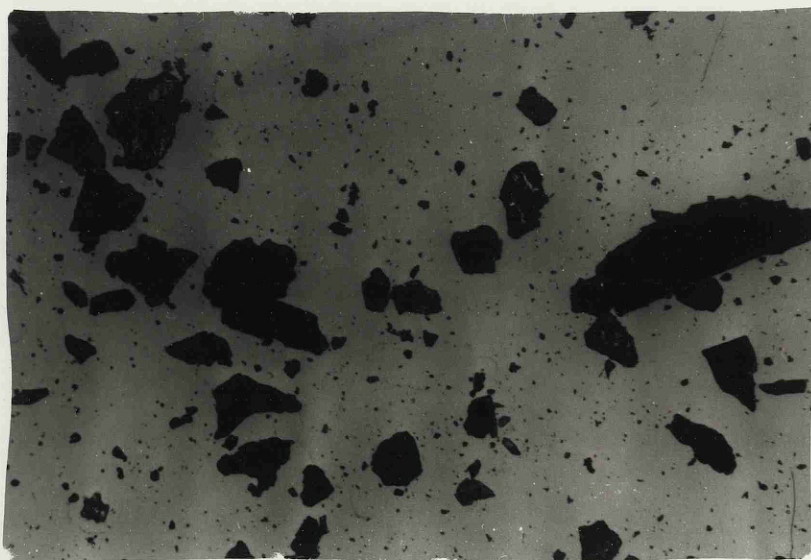
También apoya esta afirmación el hecho de que al pasar de los tamaños gruesos a los finos disminuye la suma de los óxidos alcalinos, y en especial el K_2O , que se hallan presentes de modo muy específico en los minerales micáceos.



0,60 - 0,35 mm.



0,35 - 0,23 mm.



0,23 - 0,06 mm.

Fig. 25
Aspecto de los tres concentrados magnéticos purificados por
separación en tetrabromoetano.

T A B L A 22

ANALISIS QUIMICO DE LAS TRES FRACCIONES GRANULOMETRICAS DE
CONCENTRADOS MAGNETICOS PURIFICADOS

Fracción	0,60-0,35 mm. (%)	0,35-0,23 mm. (%)	0,23-0,06 mm. (%)
Pérdida por cal- cinación a 1.100°C	3,17	4,09	4,59
SiO ₂	35,63	34,37	35,11
Fe ₂ O ₃	27,05	27,74	27,54
TiO ₂	2,39	1,94	1,72
Al ₂ O ₃	19,92	20,93	21,23
CaO	1,56	1,60	1,60
MgO	2,42	2,36	2,19
Na ₂ O	0,45	0,56	0,69
K ₂ O	4,93	3,70	2,88
Cr ₂ O ₃	0,05	0,05	0,06
Mn ₂ O ₃	1,76	1,92	1,89
Suma	99,33	99,26	99,50

La identificación de las especies cristalinas presentes en estos tres concentrados purificados se ha realizado mediante difracción de rayos X con ayuda de un equipo de difracción Philips PW 4070, utilizando radiación $K\alpha Cu$. Las condiciones experimentales han sido las siguientes: Velocidad del goniómetro: $1/8^{\circ}/min.$; velocidad del papel: 20 mm./min.; CPS = 4×10^3 ; C.T. = 10 segs.; I = 20 mA; V = 40 KV.

Los diagramas de difracción obtenidos se presentan en la fig.26. De la observación de estos difractogramas se deduce que los tres concentrados purificados están constituidos por biotita, clorita, muscovita y pequeñas cantidades de cuarzo y de feldespatos que no han podido ser eliminadas en la operación de purificación. En la fracción granulométrica intermedia (0,35 - 0,23 mm.) se aprecian unos picos de difracción poco intensos que denotan la presencia de muy pequeñas cantidades de pirita. A este respecto debe recordarse que en el estudio mineralógico por microscopía ya se encontró una relativa abundancia de granos opacos identificados como pirita, en la fracción pesada de las arenas.

Aunque las tres fracciones granulométricas poseen una composición mineralógica cualitativa similar, existen diferencias apreciables en el aspecto cuantitativo. Así, por ejemplo, se observa un enriquecimiento en clorita en la fracción más fina, y un aumento de la cantidad de biotita en la fracción más gruesa.

La acumulación de clorita en las fracciones finas puede ser debida a varias causas, de las cuales cabe destacar las dos siguientes. En primer lugar, el proceso de alteración de la biotita en clorita se produce con mayor facilidad en las partículas de mica más pequeñas que poseen una superficie específica más desarrollada. En segundo lugar, la mayor facilidad de molienda de las partículas cloritizadas con respecto a las de mica no alterada, puede contribuir también a este efecto de acumulación.

Las tres fracciones magnéticas concentradas, de distintos tamaños de grano (0,60 - 0,35 mm.; 0,35 - 0,23 mm.; 0,23 - 0,06 mm.) han sido estudiadas también mediante análisis termogravimétrico en una

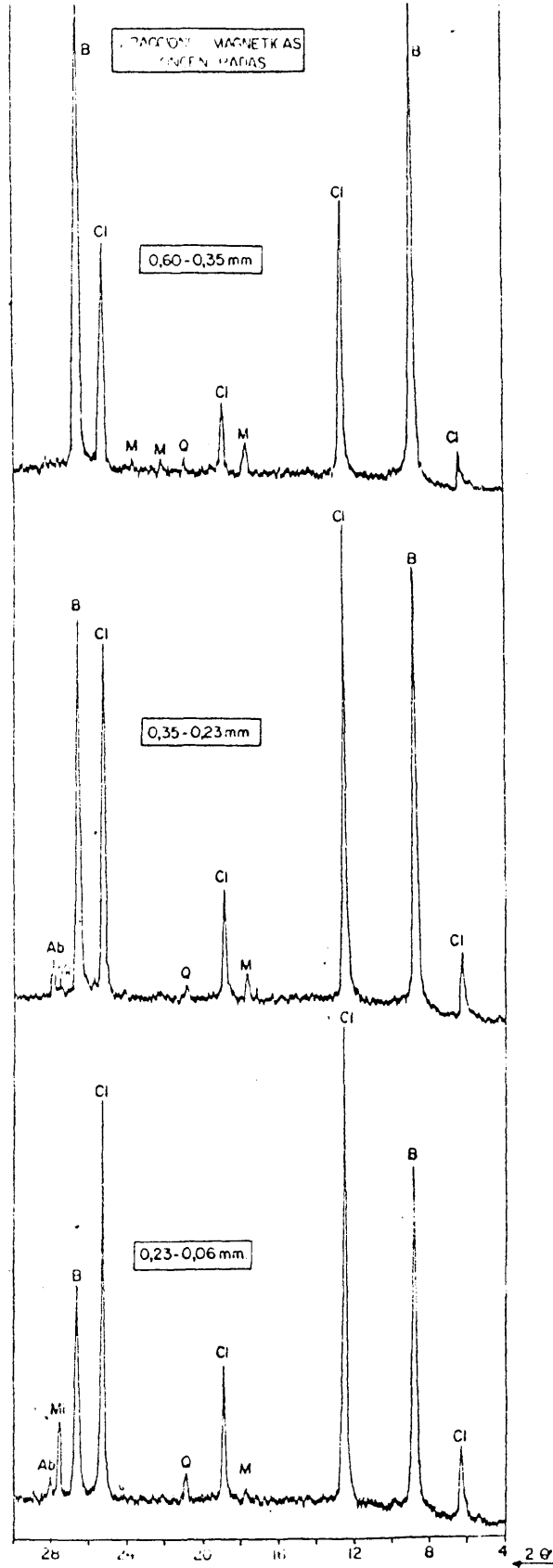


Fig. 26.-Diagramas de difracción de rayos X de los concentrados magnéticos purificados por separación en tetrabromoetano.

Q = Cuarzo, Ab = Albita; Mi = Microclina; M = Muscovita; B = Biotita; Cl = Clorita

termobalanza Mettler. Las condiciones de operación han sido las siguientes: 1) Crisol de platino; 2) Flujo de 5 l/h. de aire seco; y 3) Velocidad de calentamiento : $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

En la fig. 27 se presentan los termogramas correspondientes a las tres fracciones granulométricas, en los cuales se observa la variación del peso (%) en función de la temperatura. La pérdida de peso que se produce, caracterizada por un salto brusco entre 400° y 650°C , corresponde a la deshidroxilación de la clorita. La biotita no experimenta variaciones apreciables de peso en el intervalo de temperaturas 25° - 1000°C . Según Grim y Bradley (84), la curva de análisis térmico de la biotita no presenta ninguna inflexión pronunciada hasta los 1.000°C , lo cual indica que la pérdida brusca de peso que se produce en las tres fracciones magnéticas estudiadas, en las condiciones experimentales descritas, no es atribuible a la biotita.

La mica muscovita finamente molida, de tamaños de partículas comprendidos entre 10 y 20 micras, experimenta un único proceso de deshidroxilación que comienza a unos 800°C y origina un pico endotérmico en el A.T.D. con máximo alrededor de los 900°C . A determinadas velocidades de calentamiento puede haber una ligera deshidroxilación a temperaturas algo inferiores a 800°C .

En vista de los comportamientos de la biotita y de la muscovita, se puede concluir que las bruscas pérdidas de peso que se producen en las tres muestras estudiadas, entre 400° y 650°C , son atribuibles exclusivamente a la presencia de clorita.

En la fig. 27 se aprecia claramente que la mayor pérdida de peso se produce en la fracción granulométrica 0,23 - 0,06 mm. que es la más fina y que dicha pérdida de peso disminuye progresivamente en las fracciones 0,35 - 0,23 mm. y 0,60 - 0,35 mm.

Teniendo en cuenta que el único componente susceptible de sufrir una importante deshidroxilación en el intervalo de temperatura considerado es la clorita, se puede afirmar que la concentración de dicho mineral aumenta al disminuir el tamaño de grano.

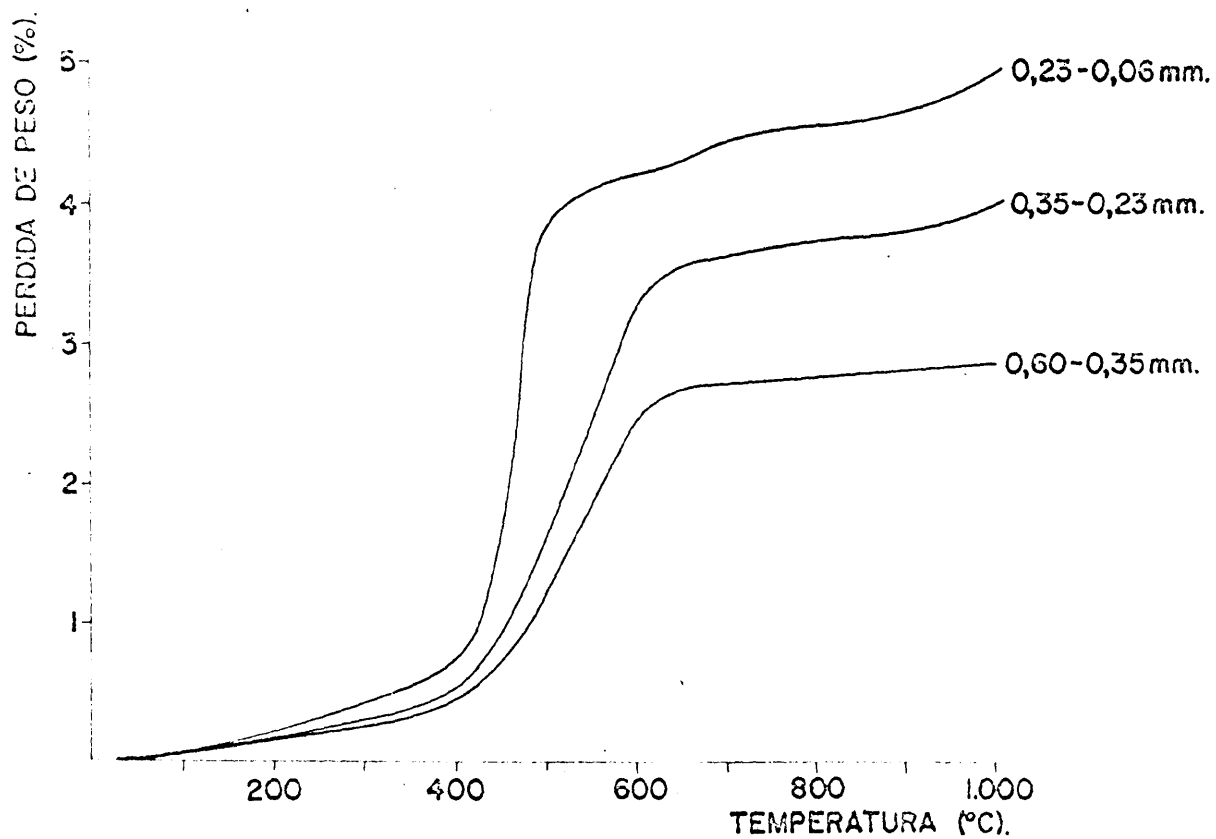


Fig. 27.-Análisis termogravimétrico de los tres concentrados magnéticos purificados por separación en tetrabromoetano.

Esta observación confirma el resultado del estudio de difracción de rayos X. En los diagramas de difracción se apreciaba una mayor intensidad de los picos de la clorita al ir decreciendo el tamaño de grano.

13.5.-Evolución térmica de los minerales muscovita, biotita y clorita.

Según Roy (85), la muscovita, calentada a 1.000°C , produce $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y/o espinela. Los datos de difracción de rayos X de este material calentado a temperatura tan baja fueron demasiado inciertos para permitir una clara identificación. Según dicho investigador a 1.200°C , la muscovita forma espinela y por encima de 1.400°C sólo aparece vidrio y corindón. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Según Zwetsch (86) la muscovita, a 1.050°C , se transforma en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y leucita, y a 1.300°C el sistema exhibe las fases cristalinas $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y leucita.

Los trabajos de Roy (85) han demostrado que cuando se calienta biotita a unos 1.100°C se forman espinela magnética alta en hierro, leucita y mullita; por calentamiento a unos 1.300°C se forman espinela alta en hierro y leucita, y a 1.500°C se detectan las fases cristalinas olivino y espinela.

En una biotita estudiada por Grim y Bradley (87), después de calentada a 1.200°C , se identificaron leucita, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y una espinela.

Brindley y Ali (88) han estudiado el comportamiento térmico de las cloritas y han puesto de manifiesto que entre 800° y 900°C se forma olivino con un alto grado de orientación y referencial con respecto a la clorita original. Estos autores han considerado detalladamente las transformaciones estructurales que conducen a la formación de olivino, y han demostrado que las temperaturas de destrucción de la red y de formación de olivino varían según el tipo de clorita. También han puesto de manifiesto que se forman otras fases junto con el olivino cuando se calientan varias cloritas, y que la temperatura de formación de dichas fases es también variable. Así, por ejemplo, en el caso de la penninita, el olivino apa-

rece a unos 800°C , en el caso del clinocloro, a 850°C y en el caso de la sheridanita, a 950°C . Según estos autores, la penninita, a 950°C forma olivino y espinela y a 1.180°C , olivino, espinela y enstatita. El clinocloro, a 850°C , forma olivino y espinela y la sheridanita, a 1.100°C , forma olivino, espinela y enstatita. Brindley y Ali (88) también presentan curvas de análisis térmico diferencial de estas cloritas, pero estas curvas no permiten establecer una clara correlación entre las reacciones que se producen a temperaturas elevadas y las fases cristalinas que se aprecian por difracción de rayos X.

13.6.-Comportamiento térmico de los concentrados magnéticos purificados

Aparte del estudio termogravimétrico ya expuesto anteriormente, se ha realizado una investigación sistemática por difracción de rayos X de las transformaciones que tienen lugar durante el calentamiento de las tres fracciones granulométricas ($0,60 - 0,35$ mm.; $0,35 - 0,23$ mm.; $0,23 - 0,06$ mm.) de los concentrados magnéticos purificados por separación con tetrabromoetano.

Se ha explorado el intervalo de temperatura comprendido entre 600° y 1.200°C , en calentamientos escalonados de 50° en 50°C de 2 hrs. de duración. Estos calentamientos se han realizado en un horno eléctrico tubular de resistencia de Kanthal, en atmósfera ambiente, y con un error en el control de la temperatura de $\pm 5^{\circ}\text{C}$.

Las tres fracciones granulométricas han sido sometidas a los mismos ciclos de calentamiento, y el estudio por difracción de rayos X ha demostrado que en los tres casos se produce una misma evolución de las fases cristalinas al elevar la temperatura. Desde el punto de vista cualitativo, la secuencia de las transformaciones es la misma, aunque se aprecian variaciones de intensidad de los picos de difracción de rayos X de unas muestras a otras, como había preveer la distinta proporción de minerales que contienen las muestras crudas.

Con el fin de simplificar la exposición de los resultados, de ahora en adelante los razonamientos se referirán a la fracción intermedia de 0,35 mm. a 0,23 mm., en el entendimiento de que dichos razonamientos son igualmente válidos para las otras dos fracciones granulométricas (0,60 - 0,35 mm. y 0,23 - 0,06 mm.).

En las figs. 28 y 29 se presentan los diagramas de difracción de este concentrado magnético, después de ser calentado a diversas temperaturas.

Del estudio de los diagramas de difracción de rayos X se deduce que cuando se calienta la muestra a temperaturas superiores a unos 650°C se destruye la red de la clorita. Se observa, sin embargo, que el pico de 14,01Å correspondiente al plano 001 persiste hasta que la muestra se calienta a unos 800°C. La presencia de este pico de difracción en muestras calentadas a temperaturas superiores a la de deshidroxilación de la clorita, parece indicar la persistencia de una cierta ordenación a lo largo de las capas de tetraedro de sílice después de la destrucción de la red por pérdida de los grupos OH⁻ de los vértices de los octaedros.

En el intervalo comprendido entre 800°C y 1000°C aún permanecen bastante estables tanto la biotita como la muscovita, pero a unos 1.000°C comienzan a aparecer unos picos de difracción que corresponden a hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

A temperaturas superiores a los 1.000°C desaparece la muscovita y comienza a destruirse la red de la biotita. Esta destrucción llega a ser total a 1.100°C y a medida que se va produciendo van apareciendo nuevos y más intensos picos de hematita y de una especie cristalina de tipo espinela que parece corresponder a galaxita, $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)(\text{Al}_{2-y}\text{Fe}_y)\text{O}_4$.

A 1.200°C las fases cristalinas presentes son hematita y galaxita junto con pequeñas cantidades de cuarzo presentes como impureza en el material de partida. Por último, a unos 1.450°C desaparece totalmente la hematita y queda la galaxita como única fase cristalina.

De las fases iniciales, la más estable es la biotita y a continuación le siguen por orden la muscovita y la clorita.

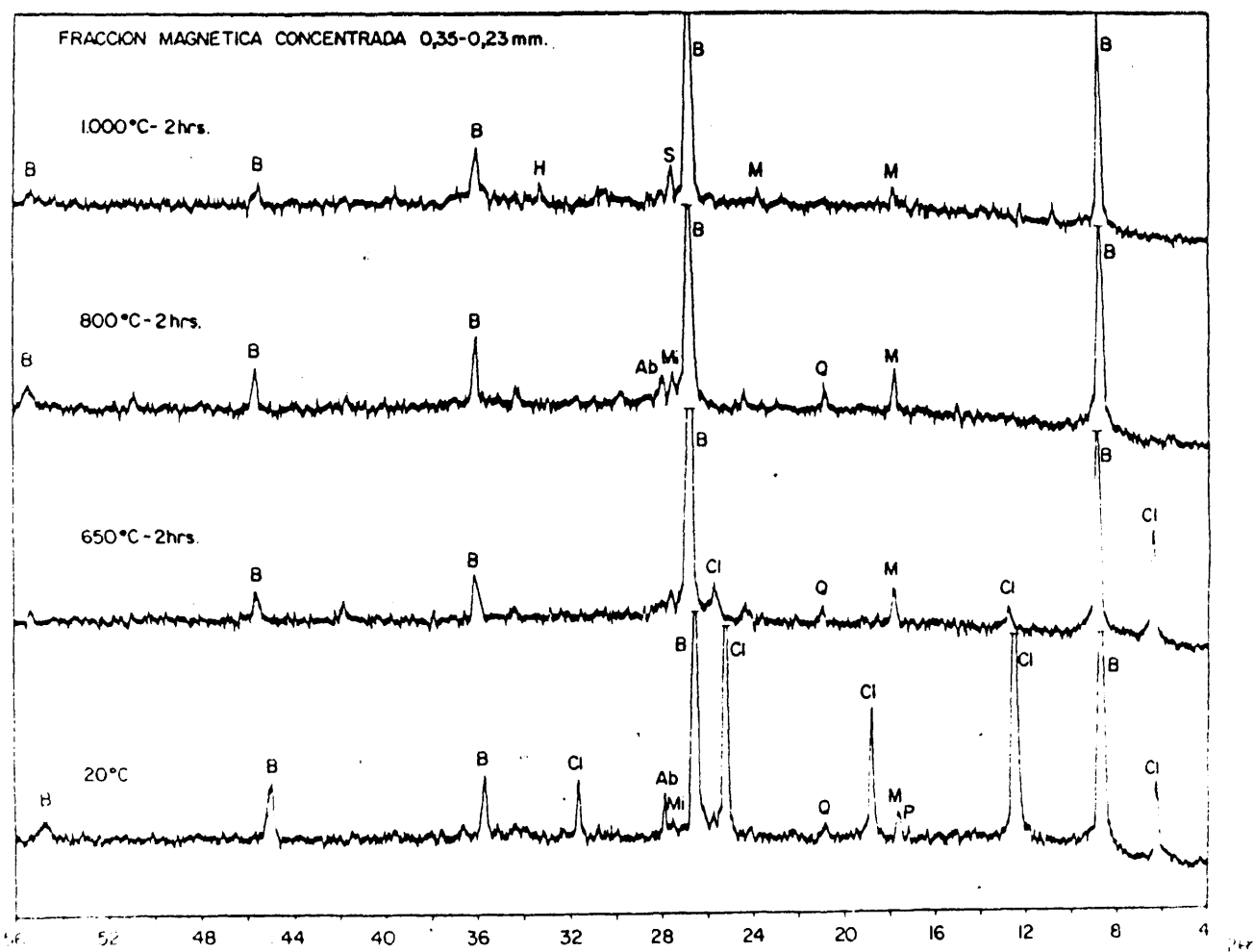


Fig. 28.-Diagramas de difracción de rayos X del concentrado magnético purificado de tamaño de grano comprendido entre 0,35 y 0,23 mm., después de ser calentado a diversas temperaturas.
 Q = Cuarzo; Ab = Albita; Mi = Microclina; P = Pirita; M = Muscovita; B = Biotita; Cl = Clorita; H = Hematita

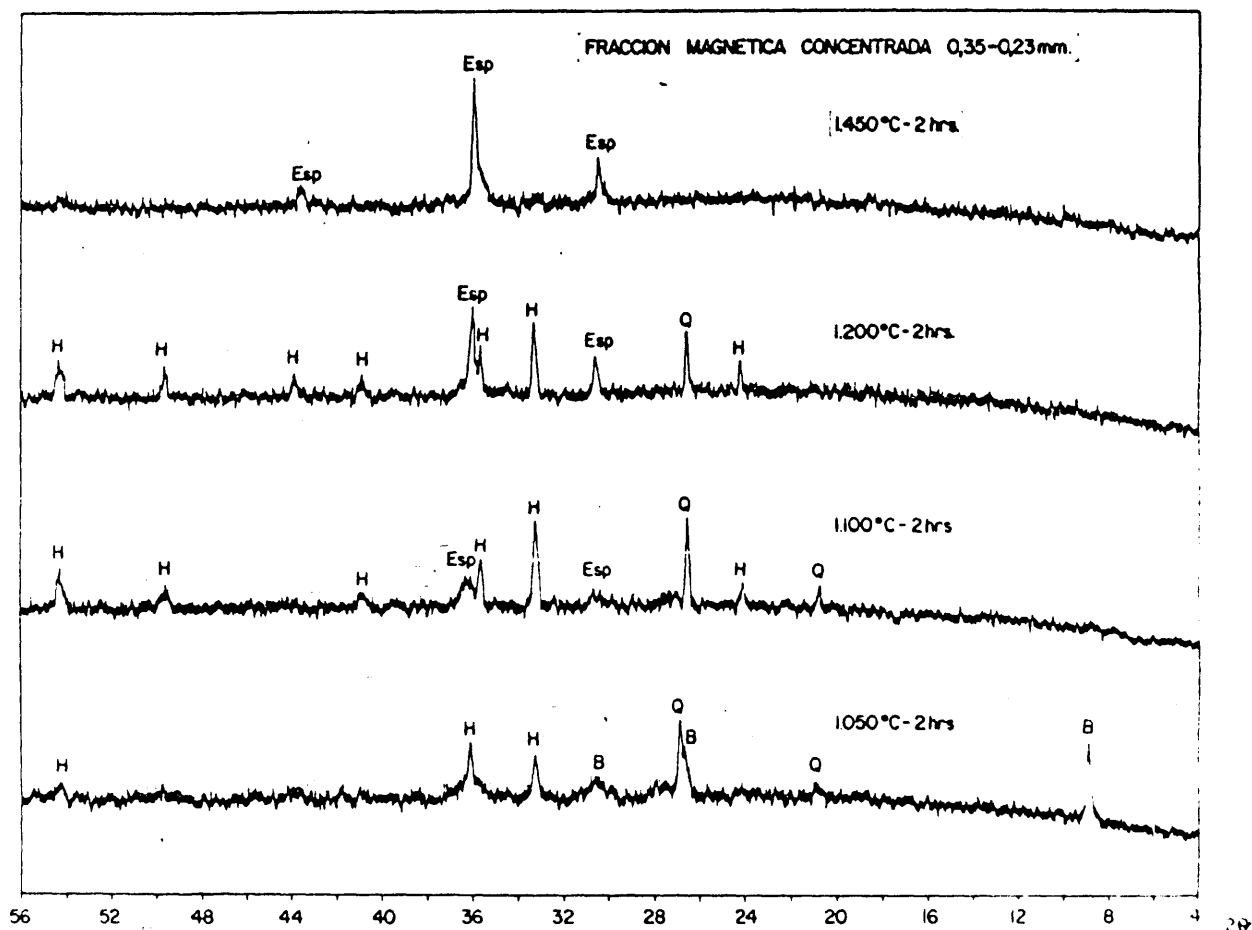


Fig. 29.-Diagramas de difracción de rayos X del concentrado magnético purificado de tamaño de grano comprendido entre 0,35 y 0,23 mm., después de ser calentado a diversas temperaturas. Q = Cuarzo; B = Biotita; H = Hematita; Esp. = Espinela

La secuencia de procesos que tienen lugar durante el calentamiento de los concentrados magnéticos parece ser, en esencia, la siguiente: Por encima de los 800°C queda totalmente destruida la estructura de la clorita, y a continuación se forma hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Como consecuencia de la destrucción de la red de la biotita, por encima de los 1.150°C , se forma una espinela, que probablemente es de tipo galaxita. A temperaturas superiores se va disolviendo la hematita en la fase vítrea presente y queda galaxita como única fase cristalina estable a 1.450°C .

14.-ESTUDIO EXPERIMENTAL DE PORCELANAS TRIAXIALES CONTENIENDO GRANITO PURIFICADO COMO UNICO COMPONENTE FUNDENTE

14.1.-Composición y rasgos microestructurales de las porcelanas triaxiales

La mayoría de las porcelanas tradicionales están compuestas por caolín, arcilla plástica, feldespato y cuarzo. Su composición se llama triaxial porque puede representarse en un sistema triangular cuyos vertices son: Componente arcilloso (arcillas y caolines), Componente feldespático (feldespatos) y cuarzo. En algún caso se añaden también pequeñas cantidades de otros minerales, como talco, caliza, dolomita, etc. En la formulación práctica de estas composiciones se suelen hacer intervenir dos o más arcillas y dos o más caolines, y a todo ello se le llama el componente arcilloso de la pasta. En la mayoría de las porcelanas, el componente arcilloso interviene en proporción no muy alejada del 50% (Tabla 23).

Las propiedades de las arcillas no solamente varían con la naturaleza del grupo mineralógico a que pertenecen, sino que también dependen de las condiciones de formación del depósito de que se trate. Los caolines reciben el nombre de residuales cuando permanecen en el lugar en que han sido formados, y sedimentarios o transportados cuando el viento o el agua los han transportado y los han depositado a alguna distancia de su lugar de origen. Los caolines residuales están generalmente mezclados con cantidades importantes de mica, cuarzo y feldespatos inalterados o parcialmente alterados. Como es natural, estas impurezas deben separarse antes de emplear el caolín en la formulación cerámica fina, y ello se realiza en lavaderos que normalmente están emplazados a pie de cantera o en sus proximidades. Los caolines residuales, por lo general, poseen mayor tamaño de partícula y menor plasticidad que los sedimentarios.

Las arcillas sedimentarias - formadas por partículas más finas - suelen estar menos contaminadas por impurezas minerales gruesas, pero es más probable que contengan materia orgánica y otras impurezas de grano fino. Las arcillas llamadas "ball clay" o arcillas de bola, que constituyen el componente plástico de las porcelanas y las lozas, son de carácter sedimentario, dan color blanco o casi blanco por cocción, tienen gran finura de grano, son muy plásticas,

T A B L A 23

COMPOSICION DE ALGUNAS PORCELANAS TIPICAS EN EL SISTEMA ARCILLA-
-CUARZO-FELDESPATO.

Porcelana	Componente arcilloso (%) (Suma de caolines y arcillas plásticas)	Cuarzo (%)	Feldespatos (%)
Porcelana artística	44,4	28,2	27,4
Porcelana para artí- culos de cocina	60,1	17,6	22,3
China de hotel	51,8	24,6	23,6
Aisladores eléctri- cos	50,6	27,7	21,7
" "	43,3	37,3	19,4
" "	62,0	18,0	20,0
" "	41,0	33,0	26,0
" "	48,0	18,0	34,0
Porcelana de labora- torio	65,5	9,7	24,8
" "	82,5	---	17,5
Porcelana dental	5,0	---	95,0
Porcelana sanitaria	50,0	18,0	32,0
Porcelana para vaji- llas	43,2	31,4	25,4
" "	48,2	18,2	33,6

y comunican a las piezas una gran resistencia en seco. La plasticidad de los caolines es mucho menor y su resistencia mecánica en seco es, por lo general bastante baja.

Los feldespatos desempeñan el papel de fundentes en las masas de porcelana y proveen las primeras fases líquidas que aparecen durante la cocción, en cuyo seno tienen lugar importantes fenómenos de disolución y precipitación. Al mismo tiempo constituyen la base química de la composición del vidrio residual, que de modo tan directo condiciona las propiedades finales de la porcelana cocida. La fase vítrea es responsable asimismo de modificar gradualmente la porosidad abierta inicial de las piezas de porcelana crudas hasta llegar finalmente a texturas cerradas, en las cuales sólo existe una pequeña cantidad de porosidad cerrada residual. Al gobernar los feldespatos la evolución de la porosidad, de abierta a cerrada, gobiernan asimismo la marcha de los procesos de difusión gaseosa en el interior de las piezas, que son esenciales para controlar las reacciones de oxidación-reducción de algunos componentes de la masa. Otro interesante aspecto a considerar es la viscosidad de los fundidos feldespáticos a las temperaturas de cocción de la porcelana, que influye decididamente sobre la deformación que sufre las piezas en el horno.

La sílice es otro de los componentes mayoritarios de la porcelana, y se emplea en forma de arenas o de rocas cuarcíferas de gran pureza. La estructura cristalina del cuarzo es tal que no permite fácilmente ni acomodar iones adicionales ni sustituir el silicio por otros cationes. Ello hace que el cuarzo, que es la modificación más común de la sílice, se halle muy puro en la Naturaleza, y pueda utilizarse en la industria de la porcelana con un mínimo de preparación. El cuarzo es un mineral barato, duro, de buena estabilidad química, relativamente infusible y además forma vidrios con facilidad.

La adición de cuarzo, por lo general, reduce la contracción y la deformación durante la cocción, aumentando la blancura de los productos cocidos. El aumento del contenido en sílice de las pastas contribuye a moderar la velocidad de vitrificación de las mismas en los ciclos normales de cocción.

En muy breves palabras, podría decirse que los tres componentes de la porcelana (arcilla, feldespato y cuarzo) actúan de la siguiente forma: La arcilla comunica a la pasta la necesaria plasticidad para su moldeo y una suficiente cohesión después del secado. El feldespato actúa como fundente y formador de vidrio durante la cocción y el cuarzo, actuando como material de relleno, asegura una menor contracción y una mayor estabilidad de las piezas a temperaturas elevadas.

La composición de la porcelana dura europea oscila entre los siguientes límites: Caolín, 42-66%; Cuarzo, 12 - 30%; Feldespato, 17-37%. Los valores medios son los siguientes: Caolín, 54%; Cuarzo, 21%; Feldespato, 27%. La composición común y tradicional es, sin embargo: Caolín, 50%; Cuarzo, 25%; Feldespato, 25%.

En la Tabla 23 se presentan las composiciones de algunas porcelanas típicas en el sistema arcilla-cuarzo-feldespato. Excepto dos porcelanas que no contienen cuarzo, las restantes composiciones son específicamente triaxiales y en su composición no intervienen otros componentes habituales, como son la caliza, el talco, la dolomita, etc.

En el caso más simple de que el feldespato empleado fuese el potásico y que las arcillas y caolines fuesen puros y estuviesen deshidroxidados, la porcelana triaxial ideal tendría una composición que estaría estrictamente comprendida en el sistema ternario $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$, estudiado por Schairer y Bowen (89) (90).

Lo cierto, sin embargo, es que en la porcelana existen, además de estos tres, otros componentes minoritarios que participan activamente en las transformaciones que tienen lugar durante la cocción. Ante la gran complejidad que supondría el estudio e interpretación de estos sistemas de múltiples componentes, Shelton (91) ha sugerido, a título de aproximación útil, asimilar los componentes minoritarios a los tres mayoritarios. Según este autor, el TiO_2 debe asociarse al SiO_2 , y considerar en el grupo del K_2O a los siguientes óxidos: Na_2O , CaO , MgO y Fe_2O_3 .

En las porcelanas triaxiales ya cocidas se encuentran como fases mayoritarias, la mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), en cantidades que habitualmente oscilan entre 10 y 25%, el cuarzo, con una abundancia de 5 a 25% y vidrio, 65 a 80%. En las porcelanas triaxiales normales en cuya composición de partida existe mucho cuarzo suele formarse una pequeña o moderada cantidad de cristobalita, que puede llegar hasta un 10% aproximadamente. La fase vítrea, que puede alcanzar valores tan altos (65-80%), es claramente predominante, y por ello, sus características condicionan en gran medida las propiedades de las porcelanas. La fase vítrea tiene gran significación, no sólo por su condición de mayoritaria, sino también por ser continua.

Otra fase que siempre está presente en las porcelanas es la gaseosa. En piezas en las cuales la porosidad abierta es nula, puede quedar un residuo que oscila entre 4 y 8% de porosidad cerrada.

Cuando se observa al microscopio óptico una muestra de porcelana triaxial se comprueba que está constituida por unas fases cristalinas dispersas de modo irregular en una matriz vítrea, en la cual se hallan también ocluidos los poros. Asimismo puede verse en muchos casos los límites originales de los granos de feldespato y de cuarzo. Los de feldespato corresponden al contorno de unas masas aisladas de grandes agujas de mullita y los de cuarzo se manifiestan por un halo que presentan a su alrededor. Los granos de cuarzo se han disuelto parcialmente en el vidrio, y el contorno original aproximado delimita un cambio en las propiedades ópticas del vidrio que los rodea.

También es frecuente observar grietas que bordean los granos de cuarzo o que incluso los atraviesan. Es de suponer que muchas de estas grietas no existen en la porcelana original, sino que se crean durante las operaciones de abrasión y pulido necesarias para hacer la preparación microscópica. Durante estas operaciones mecánicas se liberan las microtensiones existentes en los granos de cuarzo y entre éstos y la fase vítrea circundante. Estas tensiones son debidas a las grandes diferencias de dilatación térmica que existen entre los cristales de cuarzo y la fase vítrea adyacente.

El estudio microscópico puede asimismo poner de manifiesto ciertas orientaciones preferenciales de las partículas, que tienen su origen en las propias deformaciones que sufre la masa cruda durante su moldeo para formar la pieza cerámica.

En algún caso es posible también observar la transformación en cristobalita de algunas zonas periféricas de los granos de cuarzo.

Por microscopía óptica pueden verse, aunque con dificultad, las agujas de mullita que crecen dentro de los granos de feldespato en fusión, porque son largas y bien formadas, pero no se observa la fina y masiva cristalización en mullita que se produce en el seno del componente arcilloso. Esta masiva cristalización de mullita en las áreas de arcilla es perfectamente observable con ayuda del microscopio electrónico.

Las grandes diferencias que existen en cuanto a la orientación tamaño y modo de agregación de los cristales de mullita son atribuibles a las diferentes condiciones de nucleación y crecimiento que prevalecen en el campo feldespático y en el campo arcilloso.

14.2.-Transformaciones que se producen durante la cocción de las porcelanas triaxiales

Al iniciarse la cocción, la pieza de porcelana tiene una textura, adquirida durante el moldeo y consolidada durante el secado, que consiste esencialmente en grandes partículas de cuarzo y de feldespato (hasta de algunas decenas de micras), rodeadas por las pequeñas partículas planas que constituyen la arcilla (gran predominancia de partículas inferiores a un par de micras). La arcilla está, pues, rellenoando los intersticios que dejan las grandes partículas. Durante el proceso de moldeo se han orientado las laminillas y los agregados de arcilla y también las partículas de cuarzo y de feldespato que, según las peculiaridades de su fractura, han adquirido formas más o menos alejadas de la equidimensionalidad.

En este tipo de textura provisional de la pieza cruda se observan contactos entre el cuarzo y el caolín, por una parte, y entre

el feldespato y el caolín por otra, y solamente en casos muy raros se producen contactos entre el feldespato y el cuarzo. Lo que en crudo son superficies de contacto entre los granos de diferentes minerales, a alta temperatura serán superficies de reacción.

A continuación se van a exponer las principales transformaciones que se producen en la porcelana al ir elevando gradualmente la temperatura del horno.

Después de pasar con el necesario cuidado todas las etapas iniciales de la cocción, en las que se eliminan los restos del agua no constitucional de los minerales de la arcilla, se llega a la zona de los 500° - 600°C en la cual se produce la deshidratación de la caolinita y la formación de la fase metacaolin (92), $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Según Brindley y Nakahira (93), la fase metacaolin se transforma entre 925° y 950°C en una fase de tipo espinela, $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$, y sílice amorfa. Por otra parte, entre 700° y 1.000°C , los feldespatos alcalinos mixtos se transforman en la fase homogénea de alta temperatura, llamada sanidina (94).

Según Lundin (95), la sílice amorfa liberada de la arcilla reacciona con la sanidina en el límite de los granos de ésta, para formar un líquido. En el sistema ternario SiO_2 - Al_2O_3 - K_2O existe un eutéctico a 985°C a una composición más rica en sílice que el feldespato potásico y si éste contiene un veinte por ciento de albita, la fusión se inicia unos 60°C por debajo de dicha temperatura.

En esta zona de temperaturas comienzan los procesos de sinterización en presencia de fase líquida, que se van haciendo más rápidos a medida que aumenta la proporción de fundido y disminuye su viscosidad.

Entre los 1.000° y los 1.050°C comienza a formarse la mullita a partir de la fase de tipo espinela, y a liberarse un nuevo excedente de sílice. A temperatura algo superior se inicia también la formación de mullita en los propios granos de feldespato, con un crecimiento de los cristales aciculares, que se inicia en la superficie y avanza hacia el interior.

A unos 1.200°C suele estar ya completamente desarrollada la mullita, tanto en las áreas de arcilla como en las de feldespato, y de ahí en adelante, el posterior calentamiento hace que continúe

la recristalización de la mullita y que aumente el tamaño de sus cristales.

Los granos de cuarzo muestran muy poca reactividad y son poco atacados por los otros componentes a temperaturas inferiores a los 1.200°C . Aproximadamente, a esta temperatura, comienza el proceso de disolución del cuarzo, y se forman aureolas vítreas alrededor de los granos que se hallan en proceso de disolución. Cuando existe suficiente cuarzo para saturar el fundido, la disolución del cuarzo se interrumpe y comienza su transformación en cristobalita.

Durante las etapas iniciales del enfriamiento de la porcelana, se suele producir un ligero aumento en el contenido de mullita, debido a la cristalización a partir del fundido. Esta es ya la última cristalización que se produce, y al continuar enfriando el líquido existente se convierte en la fase vítrea que ha de formar parte de la porcelana.

Las porcelanas triaxiales poseen dos grandes ventajas: a) Amplio margen de cocción y b) Poca sensibilidad a las variaciones de composición. La disolución del cuarzo, la variación de viscosidad del vidrio al aumentar su contenido en sílice, y la peculiar disposición y distribución de los cristales de mullita, son las razones fundamentales de este comportamiento.

Los procesos de difusión, tanto en estado sólido como en estado líquido, tienen gran influencia en el desarrollo de las complejas reacciones y transformaciones que se producen durante la cocción de la porcelana. Ello explica que al moler más finamente los componentes de la pasta cruda original, y acortarse con ello las distancias a cubrir por difusión, sea posible obtener análogos resultados con ciclos de cocción más cortos o con temperaturas más bajas.

La interfase feldespato-caolín es muy activa, y es testigo de importantes procesos de difusión. El componente alcalino del feldespato tiende a salir hacia el caolín, acelerando la mullitización de éste, y cuando el contenido en álcali del fundido feldespático disminuye lo suficiente para que dicho fundido resulte sobresaturado de mullita, ésta comienza a desarrollarse. Además hay que considerar la posibilidad de migración del Al_2O_3 para la formación de

mullita en los relictos feldespáticos.

Lundin (95) ha calculado que una porcelana triaxial típica de 50% de caolín, 25% de feldespato potásico y 25% de cuarzo, en equilibrio a 1.200°C , contiene un 12% de mullita en las áreas feldespáticas y un 52% en las áreas de caolín. Es decir, se producen unas cuatro veces más de mullita a partir del caolín que a partir del feldespato.

La fase vítrea de la porcelana, además de ser mayoritaria es continua. Las restantes fases (mullita de diversos orígenes y tamaños, residuos de cuarzo, cristobalita y poros) son discontinuas y están repartidas en forma muy irregular. La fase vítrea, mayoritaria y continua, es sin duda la que de un modo más relevante condiciona las propiedades de la porcelana. También son factores importantes a considerar el grado de homogeneidad del vidrio, sus relaciones dilatómetricas con las restantes fases dispersas y el tamaño de grano de las mismas.

Desde hace mucho tiempo se ha venido pensando que el vidrio de la porcelana es muy heterogéneo, y esta creencia ha estado basada en medidas del índice de refracción en secciones delgadas, realizadas con ayuda del microscopio óptico. En realidad estas medidas no fueron hechas sobre una fase vítrea, sino sobre un sistema de dos fases: vidrio y mullita, con un contenido de esta última muy variable de unos lugares a otros.

Determinaciones más recientes, realizadas por otros medios (95) han puesto de manifiesto que ese vidrio es mucho más homogéneo de lo que se pensaba, ya que su composición está regulada por la presencia de la mullita. Los datos cinéticos han demostrado que a temperaturas superiores a los 1.200°C se alcanzan fácilmente las condiciones de equilibrio entre el fundido y la mullita. Los cristales de ésta, al ser muy pequeños, y poseer una gran superficie hacen que las distancias de difusión sean pequeñas, y las velocidades de transferencia altas.

Las mayores heterogeneidades que existen en la fase vítrea son debidas a la disolución de los granos de cuarzo. Se cree que el proce-

so que controla la velocidad de esta disolución es la difusión de la alúmina desde los vecinos granos de mullita. En aquellos casos en que está el vidrio saturado en sílice, y se está formando cristobalita, esos gradientes de concentración de sílice en el vidrio circundante no se producen, y por ello éste es homogéneo.

El mayor grado de homogeneidad en el vidrio se obtiene, pues, en las porcelanas en que no existe cuarzo residual, o en aquellas otras en que por tener demasiado, el fundido está saturado y la cristobalita ha hecho su aparición.

El efecto que ejerce el tamaño de los granos de la sílice sobre las propiedades mecánicas de la porcelana debe interpretarse basándose en las microtensiones que existen entre dichos granos y el vidrio circundante, como consecuencia de sus diferentes coeficientes de dilatación.

Según Schüller (96), en las porcelanas ricas en cuarzo predominan las compresiones tangenciales, y en las pobres en cuarzo las tracciones radiales.

La existencia de fases cristalinas con saltos bruscos en su coeficiente de dilatación, debidos a transformaciones alotrópicas, ha sido considerada tradicionalmente como pernicioso para la resistencia mecánica de los productos cerámicos. Así, por ejemplo, los cálculos de Weyl (97) indican que la cristobalita actúa negativamente sobre la resistencia mecánica. Por esta razón, Schwiete (98) considera indeseable su formación en los productos cerámicos. Otros muchos autores han sostenido este punto de vista. Sin embargo, existe el hecho real de que las porcelanas cristobalíticas japonesas, poseen una resistencia mecánica notable, lo cual demuestra que la resistencia mecánica no puede adscribirse únicamente, según un razonamiento excesivamente simplificado, a la mayor o menor cantidad de una determinada fase, sino más bien a todo el conjunto de factores que definen la microestructura de la porcelana. Entre estos factores destaca por su importancia el tamaño de grano de las fases presentes. Muchas de las contradicciones que existen en la bibliografía pueden ser explicadas tomando en consideración el tamaño de grano de determinadas fases en la microestructura de la porcelana.

Schüller (99) ha hecho un detenido estudio de numerosas pastas de porcelana conteniendo sílice de naturaleza y finura muy distintas, y ha evaluado los resultados considerando la influencia que estos factores ejercen sobre la resistencia mecánica. De su estudio se deduce que la resistencia mecánica de la porcelana se puede mejorar considerablemente si el cuarzo o la cristobalita añadidos se muelen hasta una finura mayor que la habitual y, al mismo tiempo, se impide la disolución de la sílice en la fase fundida, mediante una adecuada composición y cocción de la pasta. Las modificaciones cristalinas de la sílice existentes en el producto cocido son, según Schüller (99), de importancia secundaria. Cuando la cristobalita de una porcelana ha sido formada durante la cocción, su grano es fino y contribuye notablemente a aumentar la resistencia mecánica.

14.3.-Objetivos inmediatos de la formulación y preparación de porcelanas triaxiales conteniendo granito purificado.

En el estudio experimental que se describe a continuación, se ha perseguido obtener porcelanas esencialmente triaxiales, de alta resistencia mecánica. Utilizando en su formulación granito purificado como único fundente.

Como puede apreciarse, la investigación ha sido guiada por una dualidad de objetivos: a) Demostrar con ejemplos prácticos que el granito purificado puede sustituir a los feldespatos en las composiciones cerámicas, de modo sencillo y directo, sin crear nuevos problemas, y b) Lograr porcelanas formuladas con granito, que superasen en propiedades a las porcelanas tradicionales. Con este fin se ha orientado la investigación hacia porcelanas aptas para fabricar grandes aisladores para alta tensión, a las cuales se les exige elevada resistencia mecánica. Habitualmente se logra mejorar la resistencia mecánica de la porcelana mediante adiciones considerables de alúmina, pero ello supone un considerable encarecimiento de la pasta. El objetivo propuesto ha sido el de obtener porcelanas no aluminosas, formuladas con granito purificado, que posean propiedades mecánicas elevadas.

Es evidente que las porcelanas formuladas en el presente estudio, aún siendo suficientes para demostrar la idoneidad del granito como materia prima, son solamente unos ejemplos de las muchas que podrían prepararse.

14.4.-Identificación de las materias primas empleadas

14.4.1.-Relación de materias primas

Para la formulación de las porcelanas se han empleado las siguientes materias primas:

- 1.-Un caolín lavado, de Carboneras, Cuenca, denominado Caolín 9.
- 2.-Un caolín lavado, de Burela, Lugo, denominado Caolín 20.
- 3.-Una arcilla de tipo "ball clay", de Provence, Francia, denominada Arcilla C-401.
- 4.-Una arena de Valencia, suministrada por Mallol, de 99,4% de SiO_2 .
- 5.-Una tierra diatomácea purificada, de gran finura, de la casa Johns Manville, denominada Celite Snow Floss.
- 6.-Fracción de 0,50 a 0,10 mm. de granito purificado magnéticamente, y después molido en húmedo durante 24 horas en molino de bolas.

14.4.2.-Técnicas de estudio y resultados experimentales

Análisis químico

En la Tabla 24 se presentan los resultados analíticos correspondientes a las seis materias primas.

Los óxidos alcalinos han sido determinados por fotometría de llama; los óxidos de calcio, magnesio y aluminio por complexometría; los óxidos de hierro y titanio por fotocolorimetría con ácido sulfosalicílico y agua oxigenada respectivamente y, por último, la sílice por gravimetría, previa insolubilización clorhídrica y posterior purificación fluorhídrica.

Difracción de rayos X

En las figs. 30, 31, 32, 33, 34 y 35 se muestran los diagramas de difracción de las mencionadas materias primas, obtenidos con un equipo Philips PW 4070 utilizando radiación K_α de Cu. Las con-

T A B L A 24

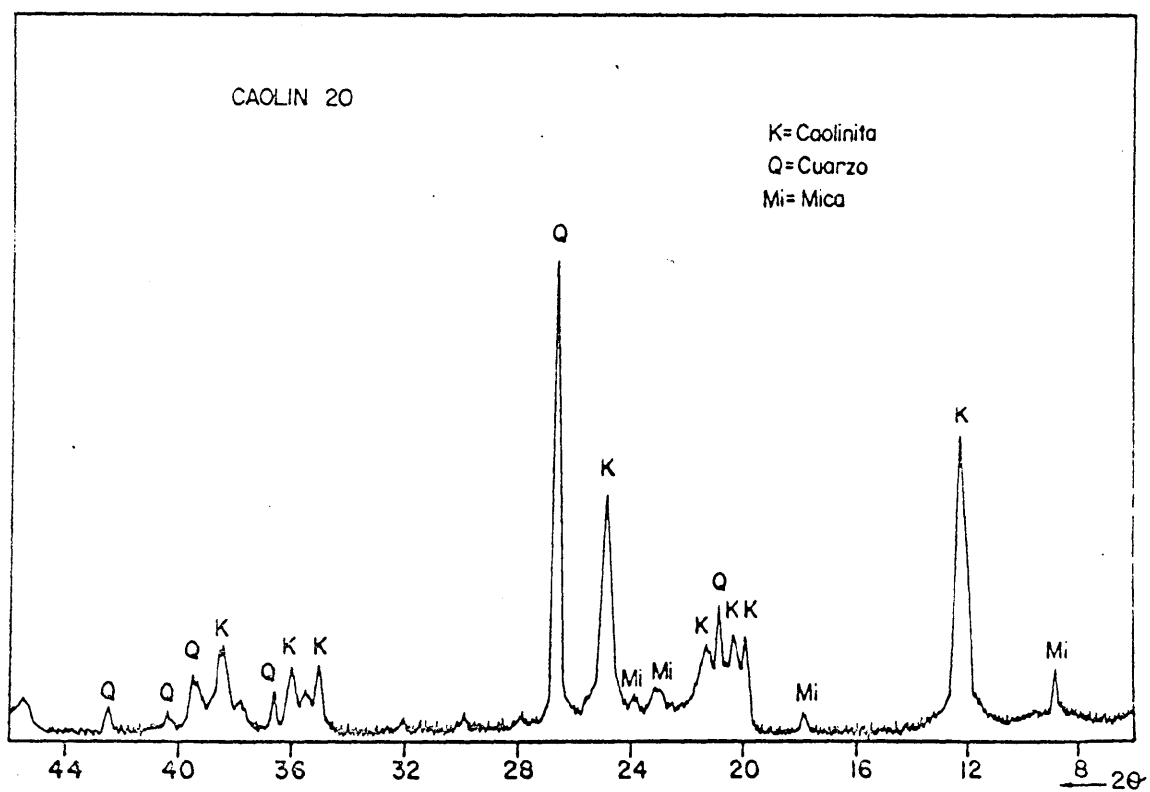
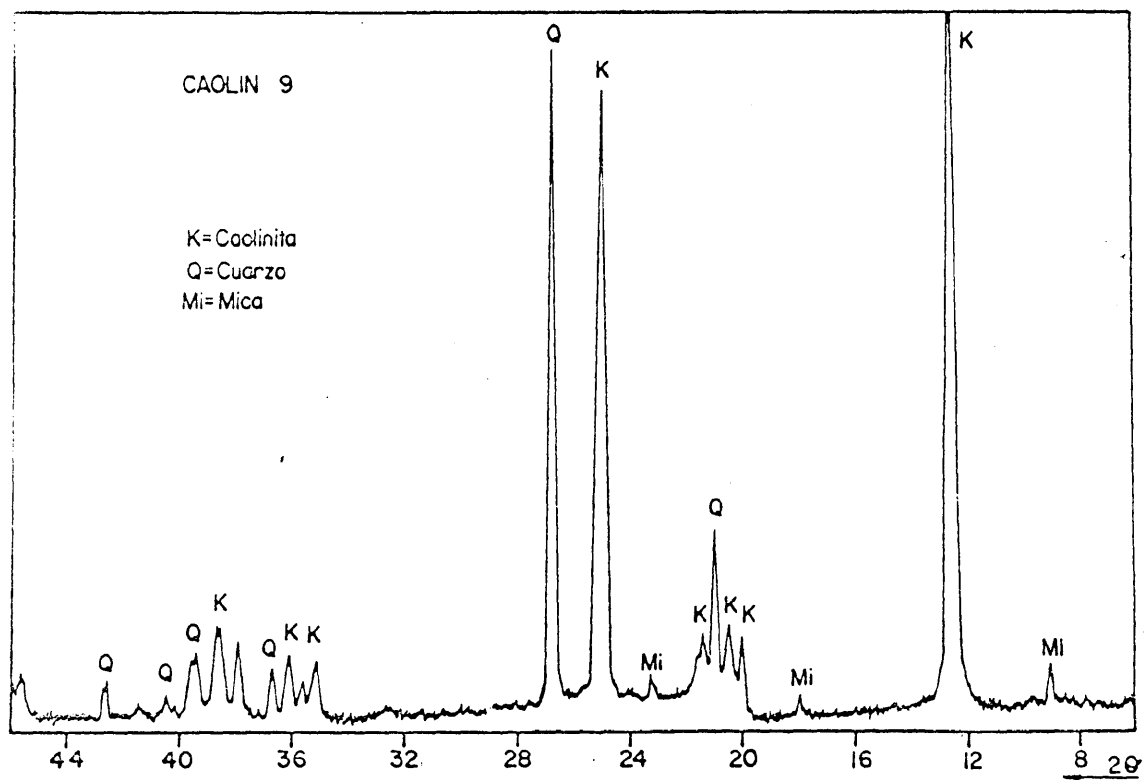
ANALISIS QUIMICO DE LAS MATERIAS PRIMAS EMPLEADAS PARA LA PREPARACION DE LAS PORCELANAS

	Perdida por calcificación a 1.100 °C	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Total
Caolín 9	10,96	56,10	0,50	--	31,06	0,71	0,09	0,12	0,62	99,76
Caolín 20	11,19	53,48	0,59	--	32,95	0,11	0,16	0,15	1,25	99,88
Arcilla - C-401	12,49	51,36	1,95	1,69	31,33	0,74	0,10	0,05	0,09	99,80
Arena de Valencia	0,15	99,40	0,026	--	0,20	--	0,01	0,08	0,17	100,04
Celite Snow Floss	3,81	90,40	1,03	--	2,49	0,25	0,55	0,55	0,39	99,47
Granito purificado	0,33	77,90	0,14	--	12,19	0,87	0,02	3,45	4,50	99,40

T A B L A 25

ANALISIS GRANULOMETRICO DE LAS MATERIAS PRIMAS EMPLEADAS PARA LA PREPARACION DE LAS PORCELANAS

Tamaño de grano (μ)	Caolín 9 (%)	Caolín 20 (%)	Arcilla C 401 (%)	Celite Snow Floss (%)	Granito purificado (%)
> 30	4,5	14,5	9,7	0,3	12,7
30 - 25	0,8	1,3	0,3	0,1	1,2
25 - 20	4,6	5,6	2,8	0,2	5,7
20 - 10	7,0	32,2	13,5	0,2	27,8
10 - 5	18,0	21,6	17,2	2,2	25,7
5 - 2,5	18,5	13,8	10,5	14,1	14,7
2,5 - 1,5	12,7	5,8	0,6	26,6	4,3
1,5 - 1	10,5	2,6	13,2	20,5	3,5
1 - 0,5	7,7	1,2	8,4	13,1	0,8
< 0,5	15,7	1,4	23,8	22,7	3,6



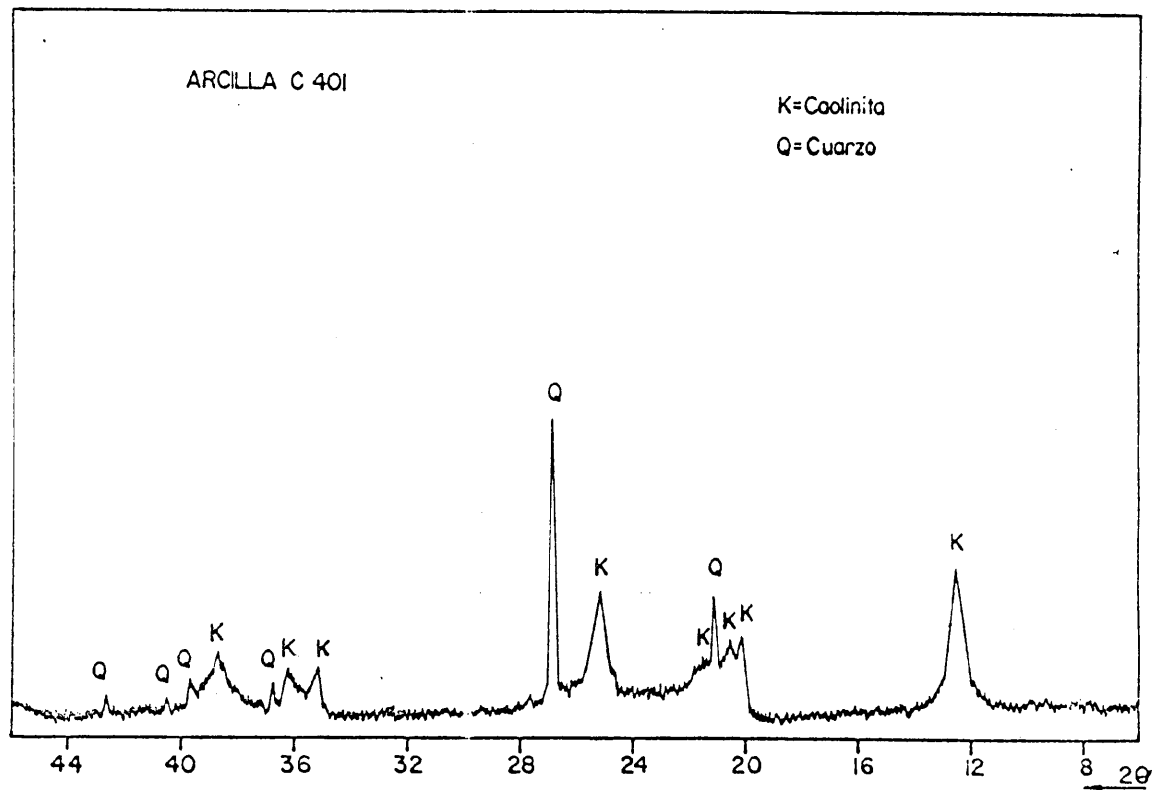


Fig. 32.-Diagrama de difracción de rayos X de la Arcilla C-401

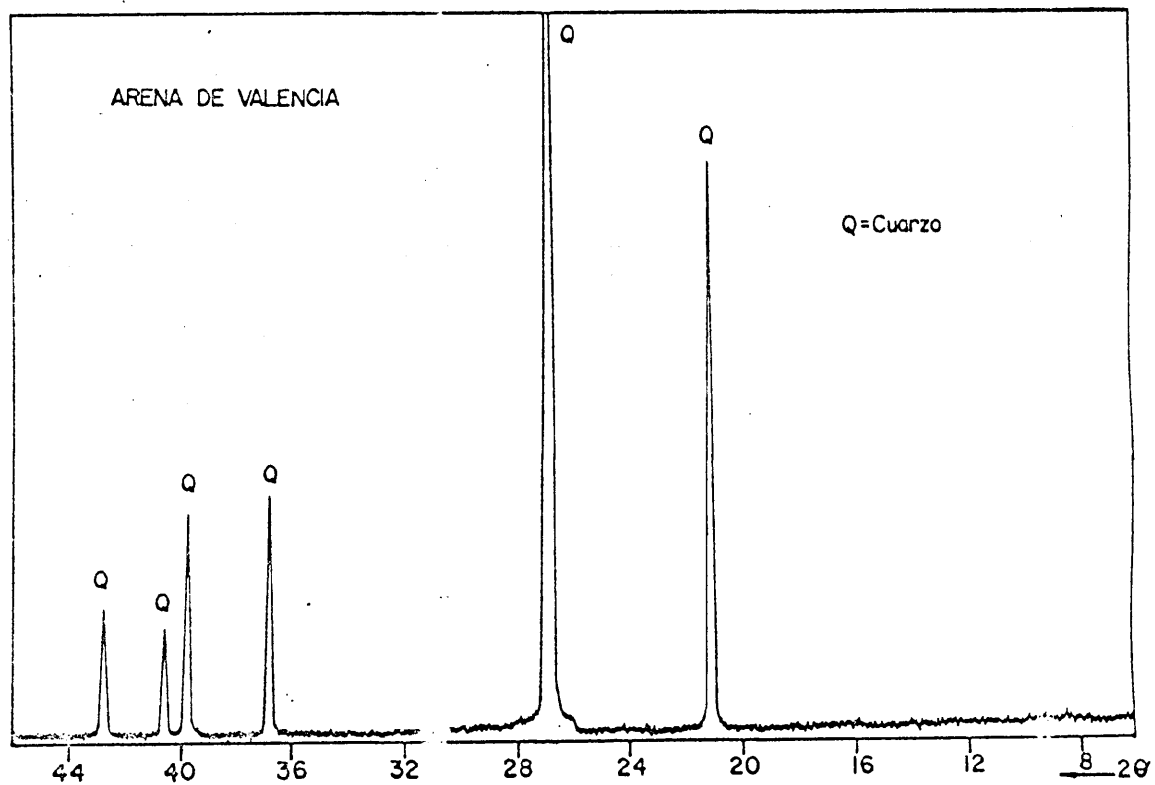


Fig. 33.-Diagrama de difracción de rayos X de la arena de Valencia.

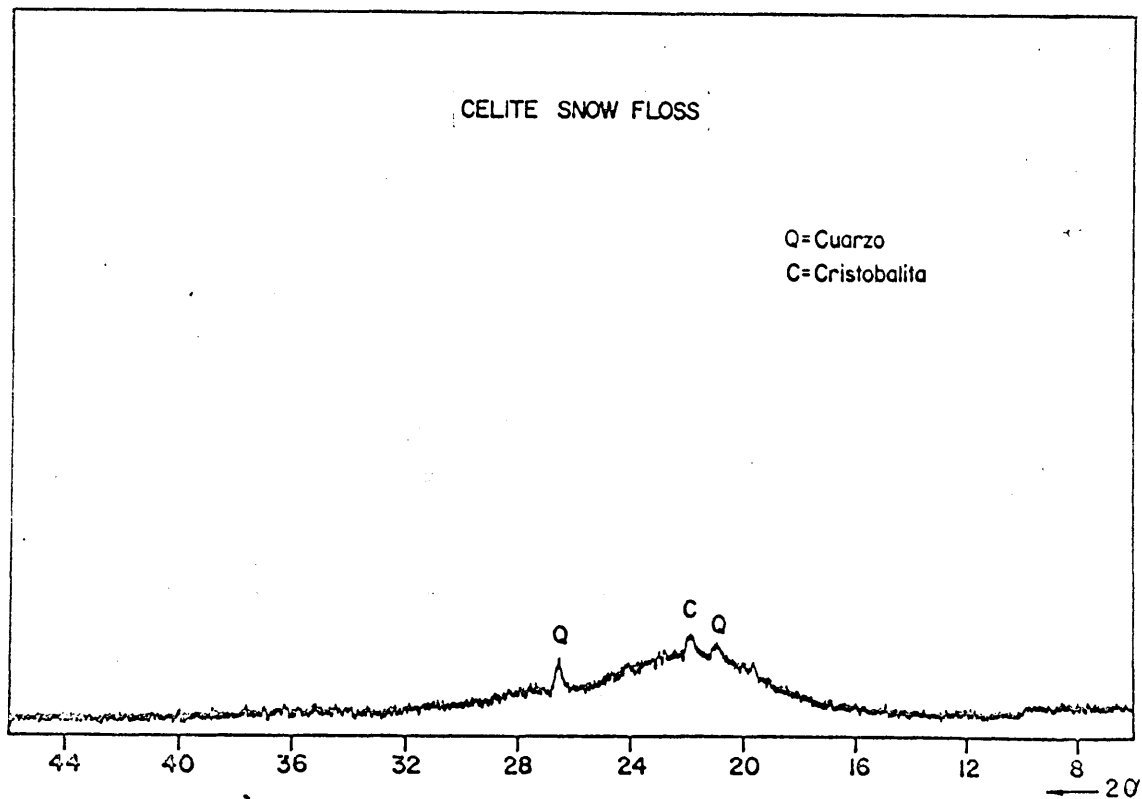


Fig. 34.-Diagrama de difracción de Rayos X del Celite Snow Floss.

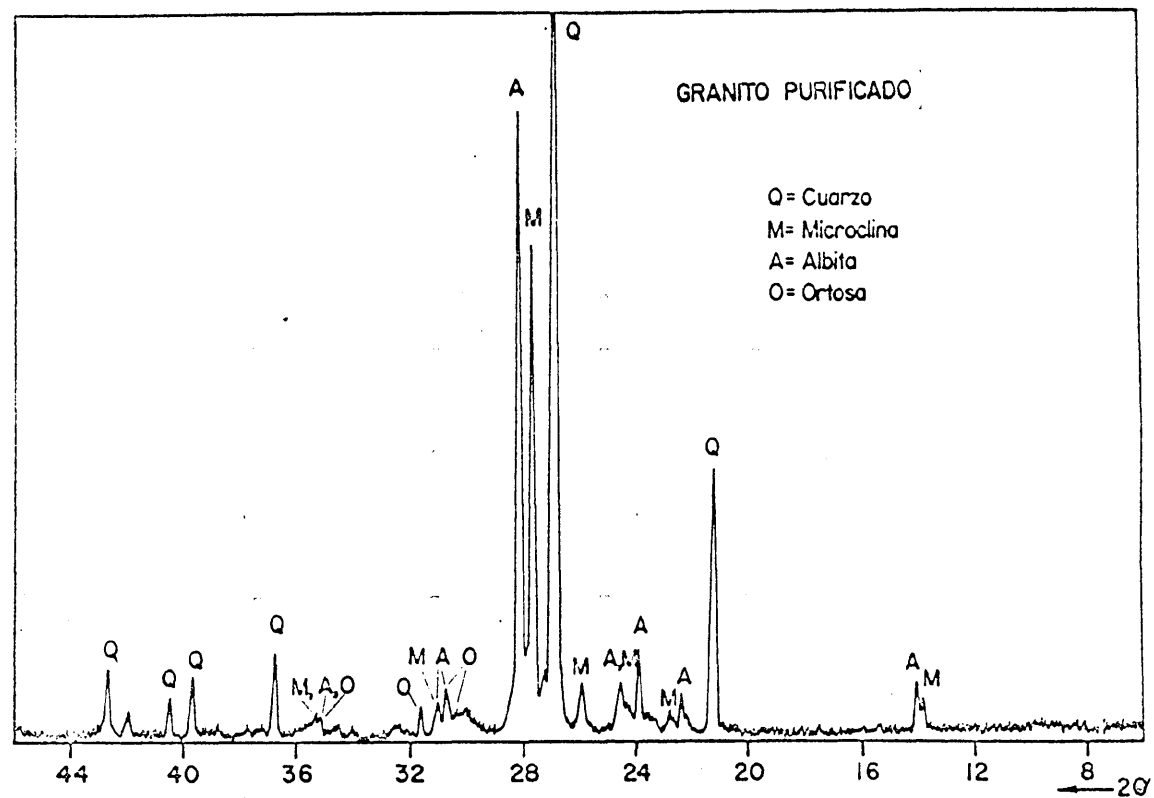


Fig. 35.-Diagrama de difracción de rayos X de la fracción 0,50-0,10 mm. del granito purificado magnéticamente.

diciones de funcionamiento del aparato han sido las siguientes:
Velocidad del goniómetro $1/8^{\circ}/\text{min.}$; Velocidad del papel 20 mm/min.;
C.P.S. = 4×10^3 ; C.T. = 10 seg.; I = 20 mA.; V = 40 KV.

Análisis térmico diferencial

Esta técnica ha sido empleada para el estudio de los tres materiales arcillosos (Caolín 9, Caolín 20 y Arcilla C-401). En la fig. 36 se reúnen las curvas de A.T.D. de las tres muestras.

Los análisis han sido realizados en las siguientes condiciones experimentales: Bloque de níquel, pocillos cilindricos simetricamente dispuestos, muestra en contacto directo con la soldadura del termopar, atmosfera ambiente, alúmina calcinada como sustancia de referencia y velocidad calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min.}$

Análisis granulométrico

En la Tabla 25 se presentan los resultados del análisis granulométrico realizado con una pipeta de Andreasen (100).

Microscopia electrónica

Utilizando un microscopio electrónico Siemens se ha estudiado los dos caolines, la arcilla de tipo "ball clay" y la tierra diatómacea, a diversos aumentos. En las figs. 37 y 38, se presentan unas vistas fotográficas de estas muestras.

14.4.3.-Enjuiciamiento de las materias primas

Los datos experimentales recogidos nos permiten presentar una imagen de cada una de las materias primas.

Caolín 9

Tanto el análisis térmico diferencial como la difracción de rayos X coinciden en señalar que el Caolín 9 es un caolín típico bien cristalizado. El diagrama de difracción de rayos X presenta unos picos intensos y estrechos, como corresponde a una cristalinidad bastante perfeccionada. En dicho diagrama se observa que junto a la caolinita, que es el mineral mayoritario, existen cantidades

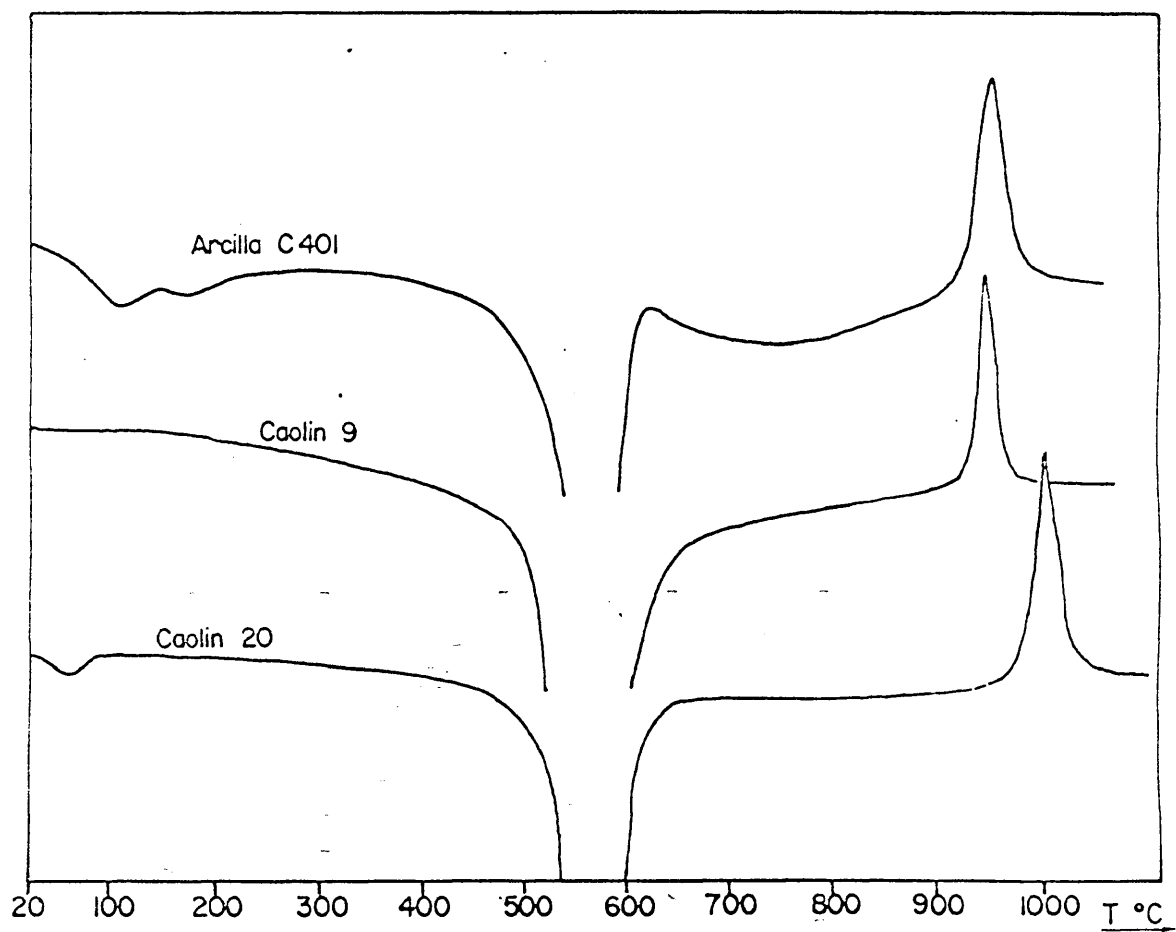
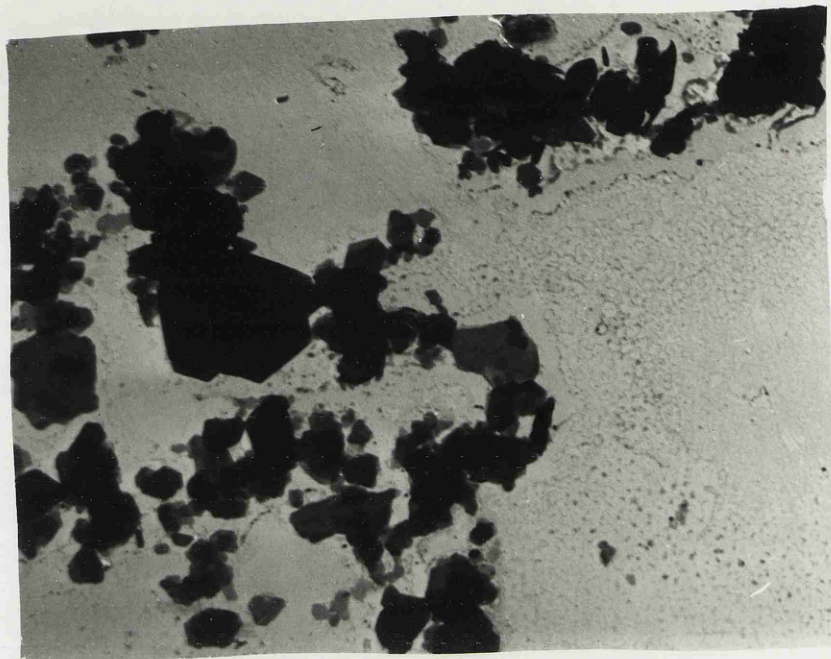


Fig. 36.-Análisis térmico diferencial del Caolin 9, del Caolin 20 y de la Arcilla C-401.



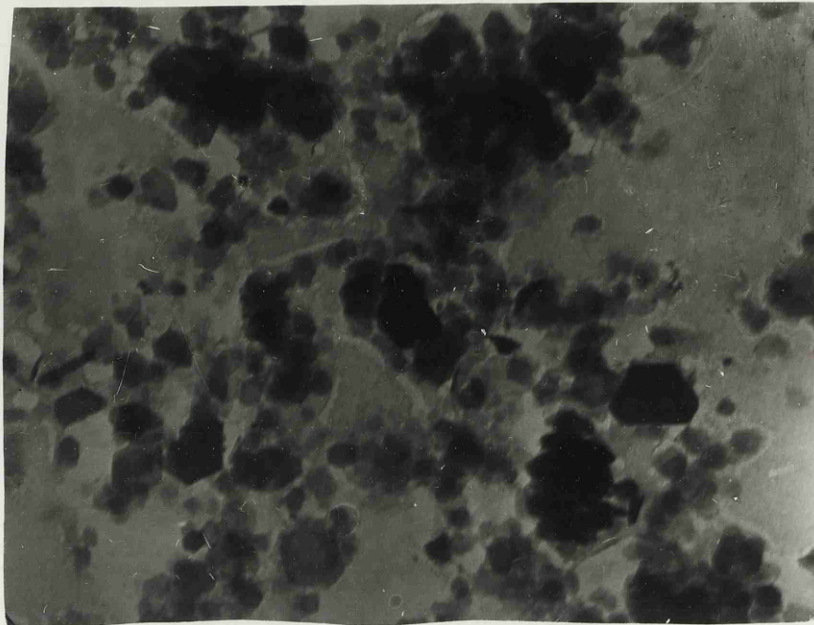
Caolín 9 (5.000 x)



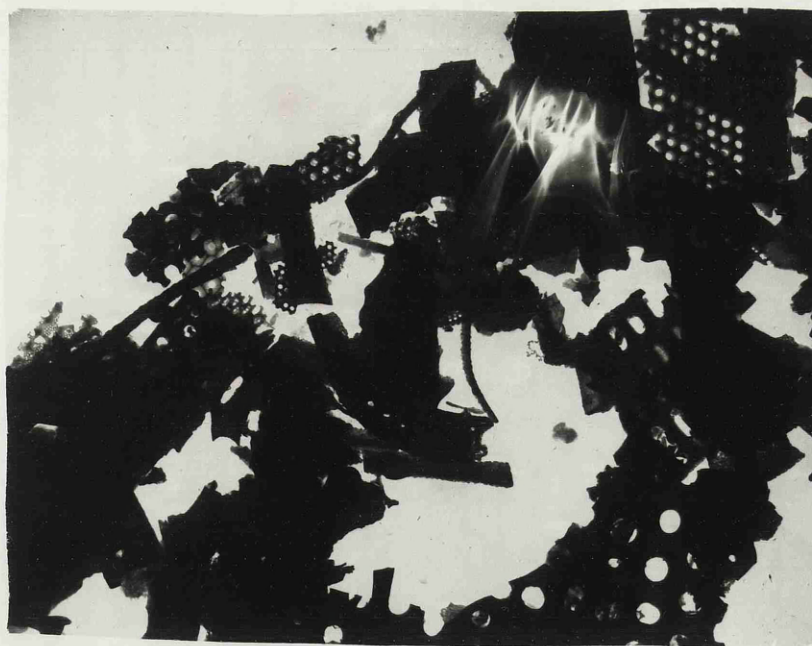
Caolín 20 (5.000 x)

Fig. 37

Aspecto de los caolines 9 y 20, observados por
microscopía electrónica



Arcilla C-401 (12.500 x)



Celite Snow Floss (2.500 x)

Fig. 38

Aspecto de la Arcilla C-401 y del Celite Snow Floss
observados por microscopía electrónica.

apreciables de cuarzo y mica.

El análisis granulométrico pone de manifiesto la existencia de abundante cantidad de finos (46,6% de tamaño inferior a $2,5\mu$).

En resumen, se puede decir que se trata de un caolín bien cristalizado, de grano fino, al cual acompañan cantidades apreciables de cuarzo y mica.

Caolín 20

Los datos de difracción de rayos X y de A.T.D. indican que este caolín posee una cristalinidad más imperfecta que la del Caolín 9. También posee cuarzo y mica, pero en menor proporción que el Caolín 9.

Su granulometría no es tan fina, como lo demuestra el hecho de que la fracción inferior a $2,5\mu$ es de tan sólo 11,0%, frente a 46,4% del Caolín 9.

Un aspecto importante que hay que destacar es la presencia de haloisita en este caolín, como puede verse en la microfotografía electrónica de la fig. 37.

El contenido en óxido de hierro de ambos caolines es muy parecido (0,50 y 0,59% respectivamente):

Arcilla C-401

Esta arcilla es de naturaleza caolinitica. Los picos de difracción de rayos X de la caolinita son poco intensos y anchos como corresponde a un material poco perfecto. Existe muy poca mica, y el cuarzo es menos abundante que en los caolines 9 y 20. El contenido en óxido de hierro es muy superior al de los caolines (1,95%) y además contiene cantidades muy elevadas de óxido de titanio (1,69%), lo cual debe tenerse en cuenta al enjuiciar la sensibilidad a la atmósfera del horno de las porcelanas que con ella se fabriquen.

Esta arcilla posee una granulometría fina. Su fracción inferior a $2,5\mu$ es de 48,0%. En la fotografía de la fig. 38 se aprecia que su morfología es típica de una arcilla de esta clase.

Arena de Valencia

El diagrama de difracción de rayos X demuestra que se trata de cuarzo muy puro, sin presencia apreciable de ninguna otra especie cristalina. El análisis químico acusa un 99,40% de SiO_2 y solamente un 0,20% de Al_2O_3 , lo cual confirma la anterior observación. Es de notar el bajo contenido en Fe_2O_3 de esta arena (0,026%).

Celite Snow Floss

En la fotografía de la Fig. 38 se aprecian las formas características de los esqueletos fragmentados de infusorios. El diagrama de difracción de rayos X acusa la presencia de una sustancia de muy escasa cristalinidad en la cual destacan algunos rasgos de cuarzo y de cristobalita (fig. 34).

El análisis químico indica que es un material muy silícico (90,4% SiO_2), que contiene cantidades apreciables de Al_2O_3 (2,49%), de Fe_2O_3 (1,03%) y de óxidos alcalinos y alcalino-térreos. Los datos de que se dispone no permiten contemplar la forma en que se hallan presentes estos componentes minoritarios.

El análisis granulométrico ha puesto de manifiesto que este material posee una extraordinaria finura (97% menor de $2,5\mu$).

Granito purificado

El diagrama de difracción de rayos X de esta fracción de granito purificado indica que sus componentes mayoritarios son: Cuarzo, microclina, albita y ortosa, ésta última en menor proporción (fig. 35). Por cálculo, a partir de los datos de análisis químico, se deduce que el granito purificado está formado esencialmente por 40% de cuarzo, 30% de feldespato sódico y 30% de feldespato potásico.

La Tabla 25 indica que el granito purificado molido posee un 87,3% de fracción inferior a 30μ . La molienda ha durado 24 horas y ha sido hecha en húmedo en un molino de bolas.

El contenido en Fe_2O_3 del granito purificado es de tan sólo 0,14% (Tabla 24). En dicha Tabla puede comprobarse que, con excepción de

la arena de Valencia, el granito purificado tiene menor contenido en Fe_2O_3 que el resto de los componentes que van a integrar las pastas de porcelana.

14.5.-Preparación de pastas simplificadas de porcelana conteniendo caolín como único componente arcilloso

Como se ha indicado anteriormente, en las formulaciones prácticas de las porcelanas triaxiales el componente arcilloso suele estar constituido por dos o más caolines y arcillas. Con la adecuada utilización de estas mezclas de caolines y arcillas se logra regular un amplio conjunto de propiedades prácticas, tales como contracciones, velocidad de secado, resistencias mecánicas en verde y en seco, etc., sin modificar esencialmente el esquema químico y mineralógico de las pastas. Los rasgos esenciales de la porcelana pueden lograrse, sin embargo, utilizando composiciones simplificadas en las cuales el componente arcilloso se reduce a un sólo caolín.

En la investigación sobre porcelanas es aconsejable seguir un esquema que incluya tres etapas:

1.-Operar con un sistema simplificado en el cual interviene un solo caolín. En esta etapa es posible hacer una amplia exploración de pastas de porcelana que tengan rasgos composicionales bien definidos. Esta etapa primaria es la que se va a cubrir en el presente apartado.

2.-Seleccionar algunas pastas simplificadas más prometedoras y complicar el componente arcilloso incluyendo una arcilla plástica además del caolín. Con ello se logran ya pastas muy aproximadas a las industriales. Esta fase del estudio será descrita en el siguiente apartado, bajo el epigrafe de pastas industrializables.

3.-La tercera etapa, o toque final, debe hacerse necesariamente teniendo en cuenta la instalación industrial en que vaya a ser fabricada la porcelana, ya que dicha instalación exige una serie de correcciones muy específicas. También exige correcciones específicas la naturaleza y tamaño de los artículos a fabricar. Las pastas así ultimadas serían ya pastas "industriales", a diferencia de las correspondientes a la etapa anterior, que son pastas "industrializables" porque están a falta de los toques finales que no pueden dar-

se sin conocer las circunstancias industriales últimas.

En el presente estudio se pretende cubrir las dos primeras etapas, es decir, hasta la obtención de algunos ejemplos de porcelanas industrializables, obtenidas con granito purificado, que posean un atractivo conjunto de propiedades.

14.5.1.-Composición de las pastas simplificadas

En esta primera etapa del estudio se han formulado nueve pastas cerámicas, que denominamos con las letras A a I, utilizando las materias primas descritas anteriormente y algunas otras minoritarias. En la Tabla 26 se presentan dichas composiciones, expresadas en tantos por ciento en peso.

La pasta A es la que se considera como fundamental. De ella se derivan, de modo directo, las pastas B, C, D y E mediante sustitución de un 2% de granito purificado por igual cantidad de alúmina de 99,9% de pureza, de circón natural de 98,5% de riqueza, de fosfato de aluminio, reactivo de pureza analítica, y de óxido de cinc, reactivo de pureza analítica, respectivamente.

La pasta F se deriva directamente de la fundamental (A) por sustitución de la totalidad de la arena de Valencia por una cantidad equivalente de Celite Snow Floss, la tierra diatomácea de tan elevada finura.

La pasta G difiere sensiblemente de las anteriores y, en esencia, es una mezcla de pasta fundamental A con 8% de talco.

La pasta H también se deriva de la fundamental. En ella se ha sustituido 5% de granito purificado por una cantidad equivalente de Caolín 20.

La pasta I se deriva de la H por sustitución de 5% de granito por una cantidad equivalente de alúmina.

14.5.2.-Preparación de pastas y moldeo de probetas

La preparación práctica de las pastas simplificadas de porcelana, y de las industrializables que más adelante se describirán, ha sido hecha siguiendo criterios cerámicos bien establecidos.

T A B L A 26

COMPOSICION DE LAS PASTAS SIMPLIFICADAS DE PORCELANA

Composiciones de porcelana	Caolín 20 (%)	Arena de Valencia (%)	Granito purificado (%)	Alúmina (%)	Circón (%)	Fosfato de aluminio (%)	Oxido de cinc (%)	Celite Snow Flocc (%)	Talco (%)
A	60	10	30	--	--	--	--	--	--
B	60	10	28	2	--	--	--	--	--
C	60	10	28	--	2	--	--	--	--
D	60	10	28	--	--	2	--	--	--
E	60	10	28	--	--	--	2	--	--
F	60	--	30	--	--	--	--	10	--
G	55,6	9,3	27,8	--	--	--	--	--	7,3
H	65	10	25	--	--	--	--	--	--
I	65	10	20	5	--	--	--	--	--

Los componentes no plásticos, tales como el granito purificado, de tamaño de grano comprendido entre 0,5 y 0,10 mm., el cuarzo y el circón, también en forma de arenas, han sido molidos en húmedo cada uno por separado, en molino de bolas, hasta que todo el material ha pasado por un tamiz de abertura de malla de 60 micras.

En una operación posterior, se han mezclado las cantidades necesarias de cada componente en un molino de bolas con un peso igual de agua, durante 24 horas, Para lograr una adecuada defloculación de la suspensión y una buena eficacia del mezclado, se ha incorporado al agua del molino un 0,05% de silicato sódico y un 0,05% de carbonato sódico, referido al peso de la mezcla seca.

La suspensión así obtenida se ha secado en estufa a 105°C . El material seco se ha molido en mortero de porcelana y después se ha pasado por un tamiz de 0,5 mm. Con la mezcla en polvo así obtenida se han moldeado las necesarias probetas.

Para el presente estudio se han moldeado probetas que corresponden en su forma y modo de prensado a las prescritas en la Norma DIN 57.335 para el ensayo de resistencia a la flexión de materiales aislantes cerámicos.

Las probetas utilizadas tienen una sección que puede asimilarse a una elipse, y que en realidad está formada por un cuadrado de 1 cm. de lado, con dos de sus lados puestas terminados en sendos arcos de circunferencia. A efectos de cálculo se toma como eje menor el perpendicular a los lados planos, y como eje mayor el perpendicular a éste. La longitud de las probetas es de 14 cm.

El prensado de la pasta granulada para moldear las probetas se realiza aplicando la presión según el eje mayor de la figura descrita.

La pasta para prensado se prepara mezclando intimamente el polvo con un 2 - 3% de solución acuosa de polivinol al 2%. Para confeccionar cada probeta se cargan en el troquel 20 gr. de esta pasta humidificada.

Las probetas así preparadas se secan en estufa a 105°C .

14.5.3.-Cocción de las probetas

La cocción de las probetas se ha realizado en un horno eléctrico provisto de seis elementos calefactores de Super-Kanthal dispuestos lateralmente y enfrentados tres a tres.

La velocidad de subida de la temperatura, desde la ambiente hasta la máxima de cocción, es variable, pero en su conjunto puede estimarse en unos $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Una vez alcanzada la máxima temperatura, se ha mantenido durante dos horas. El enfriamiento hasta la temperatura ambiente ha durado unas 24 horas.

Las pastas A, B, C, D, E, F, y G se han cocido a 1.200°C y a 1.250°C .

Las pastas H e I se han cocido a 1.200° , 1.250° , 1.300° y 1.350°C .

De cada una de las pastas se han cocido 10 probetas a cada temperatura.

14.5.4.-Determinación de propiedades de las porcelanas cocidas

Resistencia a la flexión

Se ha determinado la resistencia a la flexión midiendo la carga de rotura de las probetas ya descritas, apoyadas sobre sus caras curvas (Norma DIN 57.335), en dos apoyos separados entre sí por una distancia de 10 cm. La aplicación de la carga se ha realizado en el punto medio de la distancia entre apoyos a una velocidad de 5 Kg/seg., en una máquina de ensayos universales "Chemisches Laboratorium für Tonindustrie" que opera según la norma DIN 51.221.

Conocida la carga de rotura, y asimilando la sección de la probeta a una elipse, se determina la resistencia a la flexión mediante la expresión:

$$\sigma = \frac{P \cdot l_s}{3,2 a^2 b}$$

en la cual:

P = Carga de rotura

l_s = Distancia entre apoyos

a = Semieje mayor

b = Semieje menor

T A B L A 27

RESISTENCIA A LA FLEXION, EN Kp/cm^2 , DE LAS PORCELANAS A A I,
COCIDAS A LAS TEMPERATURAS QUE SE INDICAN. CADA VALOR TABULA-
DO REPRESENTA EL VALOR MEDIO DE DIEZ PROBETAS ENSAYADAS.

Composiciones de porcelanas	Temperatura de cocción de las porcelanas			
	1200°C	1250°C	1300°C	1350°C
	Resistencia a la flexión (Kp/cm^2)			
A	1380	1290	--	--
B	1300	1200	--	--
C	1420	1310	--	--
D	1250	1190	--	--
E	1360	1410	--	--
F	1100	1500	--	--
G	1200	1090	--	--
H	1100	990	950	520
I	--	1190	1250	950

Los valores de resistencia a la flexión de las porcelanas experimentales cocidas a diversas temperaturas se presentan en la Tabla 27. Cada uno de estos valores representa el valor medio de los individuales correspondientes a diez probetas ensayadas.

Contracción por cocción

En la Tabla 28 se presentan los valores de contracción lineal por cocción de las porcelanas, calculados para cada una de las temperaturas a que han sido cocidas.

Esta contracción se define como la diferencia entre las longitudes que tiene la pieza antes y después de la cocción, expresada en tanto por ciento:

$$\text{Contracción lineal (\%)} = \frac{l_1 - l_2}{l_1} \times 100$$

En esta expresión, l_1 y l_2 son las mencionadas longitudes.

Capacidad de absorción de agua

La capacidad de absorción de agua es una propiedad de extraordinario interés cerámico porque da una imagen cuantitativa de la porosidad abierta de los productos, y esta porosidad, a su vez, está relacionada con el grado de cocción.

La técnica operatoria utilizada ha sido la siguiente: Se sumergen completamente las probetas en agua destilada y se eleva la temperatura hasta la ebullición. Se mantiene la ebullición durante dos horas para facilitar la eliminación del aire ocluido en el sistema capilar y la consiguiente ocupación de este volumen por agua. Se enfrían las probetas manteniéndolas sumergidas en el agua con el fin de favorecer una más completa ocupación de los poros por agua. Una vez frías las probetas se enjugan con una esponja o paño escurrido para eliminar el agua superficial.

La capacidad de absorción de agua, en tanto por ciento, viene dada por la expresión:

$$\text{Capacidad de absorción de agua (\%)} = \frac{P_h - P_s}{P_s} \times 100$$

T A B L A 28

CONTRACCION LINEAL POR COCCION, EN %, DE LAS PORCELANAS A A I,
COCIDAS A LAS TEMPERATURAS QUE SE INDICAN

Composiciones de porcelana	Temperatura de cocción de las porcelanas			
	1200°C	1250°C	1300°C	1350°C
	Contracción lineal (%)			
A	12	11	--	--
B	10	12	--	--
C	9	9	--	--
D	9	9	--	--
E	11	9	--	--
F	14	12	--	--
G	12	10	--	--
H	12	11	10	8
I	8	10	10	9

en la cual:

P_h = Peso de la probeta saturada de agua

P_s = Peso de la probeta seca en estufa hasta peso constant

En la Tabla 29 se exponen los valores medios correspondientes a cinco determinaciones para cada composición y temperatura.

Peso específico aparente

El peso específico aparente de las porcelanas ha sido determinado con la ayuda de un densímetro de mercurio, basado en el principio de Arquímedes.

El peso específico aparente viene dado por la expresión:

$$\rho = \frac{P_1 \cdot P_{hgt}}{P_1 + P_2 - T}$$

en la cual:

P_1 = Peso de la probeta

P_2 = Peso necesario para equilibrar la balanza con la probeta sumergida en mercurio

T = Tara

P_{hgt} = Peso específico del mercurio a la temperatura del ensayo

En la Tabla 30 se exponen los valores medios correspondientes a veinte determinaciones para cada composición y temperatura.

Coefficiente de dilatación

El coeficiente de dilatación lineal medio de las porcelanas, entre 20° y 600°C, ha sido determinado con ayuda de un dilatómetro absoluto, marca LKB, de Estocolmo, que funciona según el sistema del Elektrovärmeinstitutet. Se han utilizado probetas de porcelana de 60 mm. de longitud y la velocidad de calentamiento del dilatómetro ha sido de 10°C/min.

En la Tabla 31 se presentan los valores obtenidos.

T A B L A 29

CAPACIDAD DE ABSORCIÓN DE AGUA, EN %, DE LAS PORCELANAS A
A I, COCIDAS A LAS TEMPERATURAS QUE SE INDICAN. CADA VALOR
 TABULADO REPRESENTA EL VALOR MEDIO DE CINCO DETERMINACIONES

Composiciones de porcelana	Temperatura de cocción de las porcelanas			
	1200°C	1250°C	1300°C	1350°C
	Capacidad de absorción de agua (%)			
A	0,01	0,02	--	--
B	0,10	0,17	--	--
C	0,09	0,07	--	--
D	0,09	0,09	--	--
E	0,06	0,09	--	--
F	0,12	0,08	--	--
G	0,12	0,06	--	--
H	0,03	0,02	0,04	0,66
I	1,90	0,90	0,03	0,10

T A B L A 30

PESO ESPECIFICO APARENTE, EN g/cm^3 DE LAS PORCELANAS A A I,
COCIDAS A LAS TEMPERATURAS QUE SE INDICAN. CADA VALOR TABU-
LADO REPRESENTA EL VALOR MEDIO DE VEINTE DETERMINACIONES

Composiciones de porcelana	Temperatura de cocción de las porcelanas			
	1200°C	1250°C	1300°C	1350°C
	Peso específico aparente (g/cm^3)			
A	2,49	2,44	--	--
B	2,49	2,44	--	--
C	2,52	2,51	--	--
D	2,47	2,48	--	--
E	2,53	2,48	--	--
F	2,49	2,47	--	--
G	2,45	2,43	--	--
H	2,46	2,47	2,40	2,12
I	2,40	2,51	2,51	2,40

T A B L A 31

COEFICIENTE DE DILATACION LINEAL MEDIO ($\alpha_{20-600^{\circ}\text{C}}$) DE LAS
PORCELANAS A A I, COCIDAS A LAS TEMPERATURAS QUE SE INDICAN.

Composiciones de porcelana	Temperatura de cocción de las porcelanas			
	1200°C	1250°C	1300°C	1350°C
	Coeficiente de dilatación lineal medio ($\alpha_{20 - 600^{\circ}\text{C}}$)			
A	$5,0 \times 10^{-6}$	$5,1 \times 10^{-6}$	--	--
B	$5,9 \times 10^{-6}$	$5,7 \times 10^{-6}$	--	--
C	$6,3 \times 10^{-6}$	$6,8 \times 10^{-6}$	--	--
D	$7,1 \times 10^{-6}$	$7,5 \times 10^{-6}$	--	--
E	$7,9 \times 10^{-6}$	$6,4 \times 10^{-6}$	--	--
F	$7,3 \times 10^{-6}$	$6,6 \times 10^{-6}$	--	--
G	$5,3 \times 10^{-6}$	$4,8 \times 10^{-6}$	--	--
H	$7,8 \times 10^{-6}$	$6,9 \times 10^{-6}$	$5,9 \times 10^{-6}$	--
I	--	$7,4 \times 10^{-6}$	$6,5 \times 10^{-6}$	$7,3 \times 10^{-6}$

14.5.5.-Estudio por difracción de rayos X de las fases cristalinas presentes en las porcelanas

Las nueve porcelanas que constituyen esta parte del estudio han sido investigadas por difracción de rayos X con el fin de conocer por una parte, las diferencias entre unas y otras porcelanas, y por otra, la variación de fases que se produce al calentar cada composición a temperaturas crecientes.

La composición por fases de las porcelanas y sus peculiaridades microestructurales y morfológicas, son los principales factores que condicionan sus propiedades, en especial las mecánicas, que son las que atraen la máxima atención en este estudio.

Las porcelanas, molidas hasta tamaños inferiores a unas 30 micras, han sido estudiadas con un difractómetro Philips PW 4070, utilizando radiación $\text{CuK}\alpha$. Las condiciones del aparato han sido las siguientes: Velocidad del goniómetro: $1/8^\circ \text{min.}$; Velocidad del papel: 20 mm./min. ; C.P.S. = 4×10^3 ; C.T. = 10 seg., $V = 40 \text{ KV}$; $I = 20 \text{ mA}$.

En las figs. 39 a 47 se presentan los diagramas de difracción de las nueve porcelanas, cocidas a distintas temperaturas.

En la Tabla 32 se ofrece una estimación semicuantitativa de los contenidos en cuarzo, cristobalita y mullita de estas porcelanas.

Los datos del análisis roentgenográfico permiten apreciar que las fases cristalinas comunes a las porcelanas de este grupo son: Cuarzo, cristobalita y mullita. En pastas que contienen aditivos aparece además alguna fase minoritaria, como el circón en la pasta C y la cordierita en la pasta G.

En el primer caso, la persistencia en la porcelana cocida del circón que se añadió al preparar la pasta cruda, indica claramente que el circón posee una escasa solubilidad en las condiciones de composición y de cocción de esta porcelana. Este hecho hace posible regular la cantidad de circón residual que se deseen en la porcelana cocida, con las consiguientes repercusiones en la microestructura y en las propiedades.

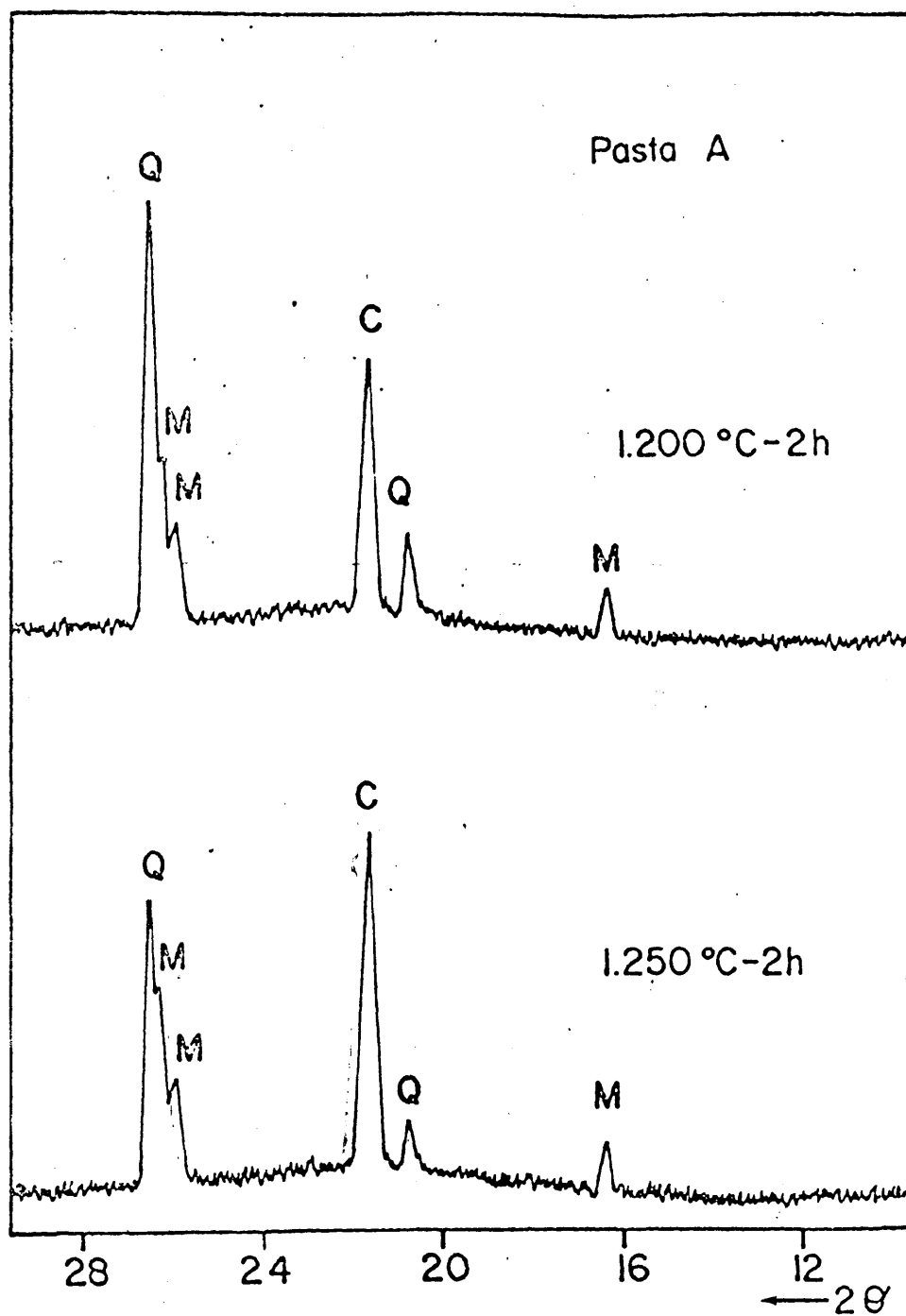


Fig. 39.-Diagramas de difracción de rayos X de la pasta A cocida a 1200° y 1250°C durante 2 horas.
M = Mullita; Q = Cuarzo; C = Cristobalita

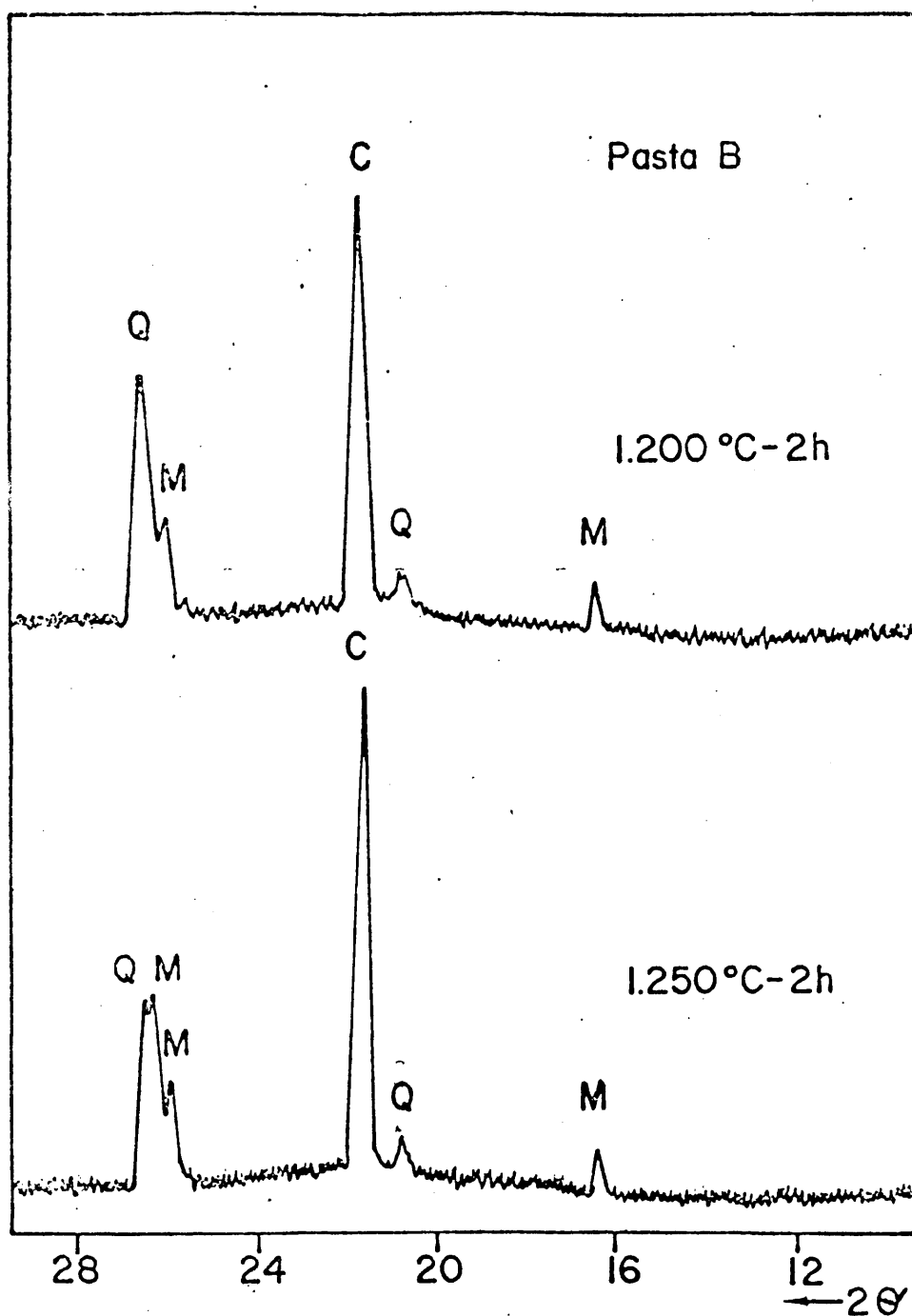


Fig. 40.-Diagramas de difracción de rayos X de la pasta B cocida a 1200° y 1250°C durante 2 horas.
M = Mullita; Q = Cuarzo; C = Cristobalita

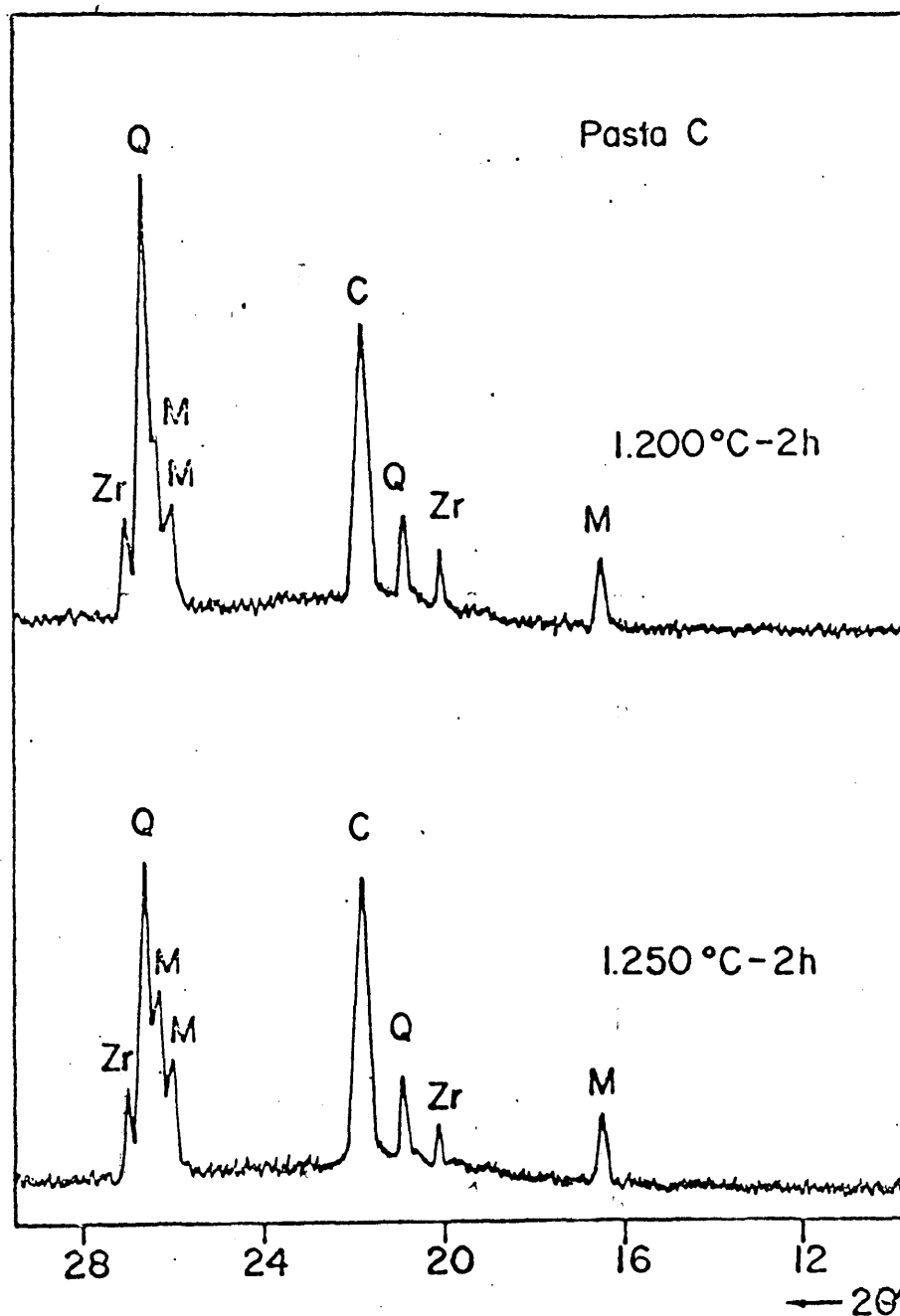


Fig. 41.-Diagramas de difracción de rayos X de la pasta C cocida a 1200° y 1250°C durante 2 horas.
M = Mullita; Q = Cuarzo; C = Cristobalita; Zr = Circón

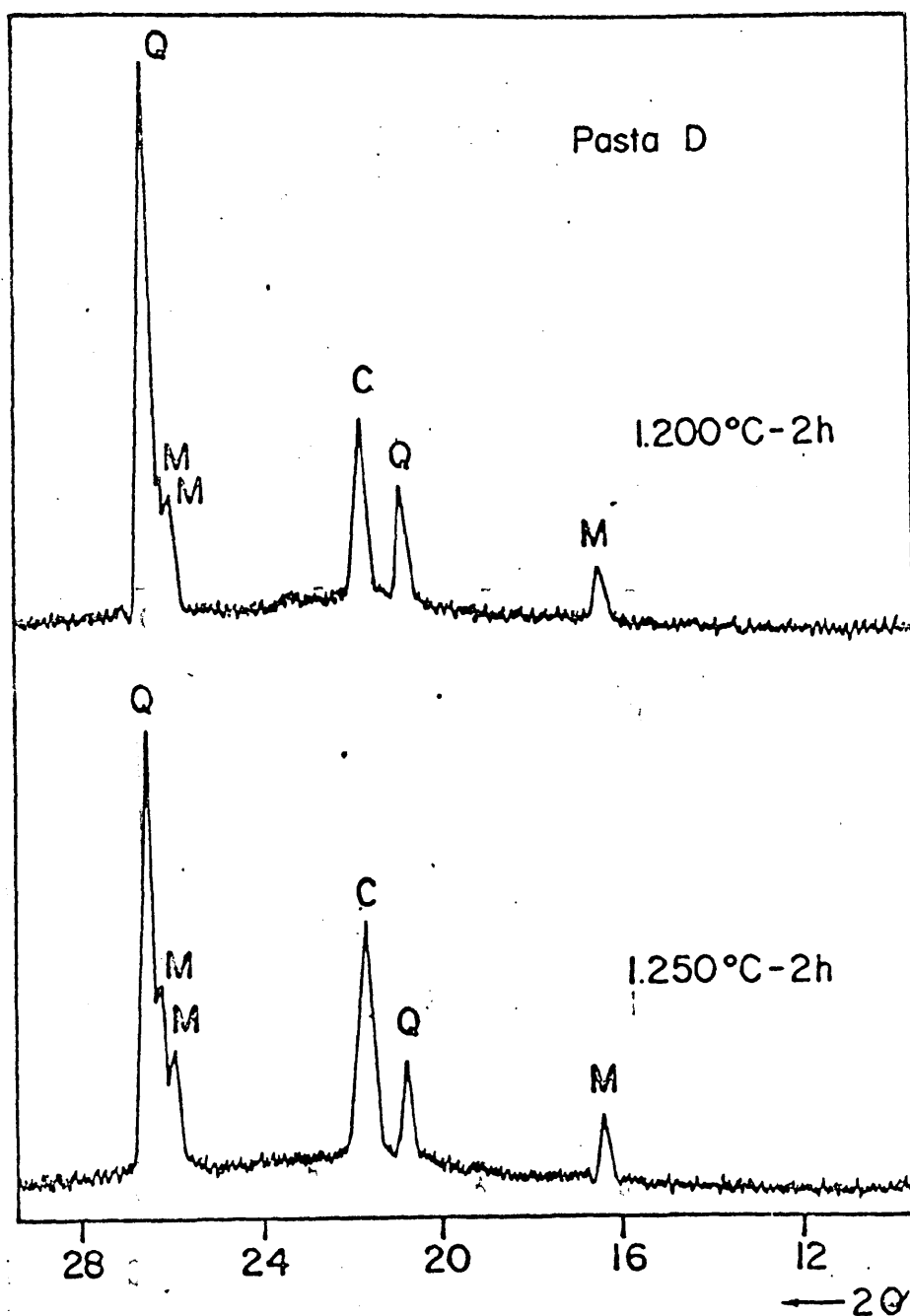


Fig. 42.-Diagramas de difracción de rayos X de la pasta D cocida a 1200° y 1250°C durante 2 horas.
M = Mullita; Q = Cuarzo; C = Cristobalita

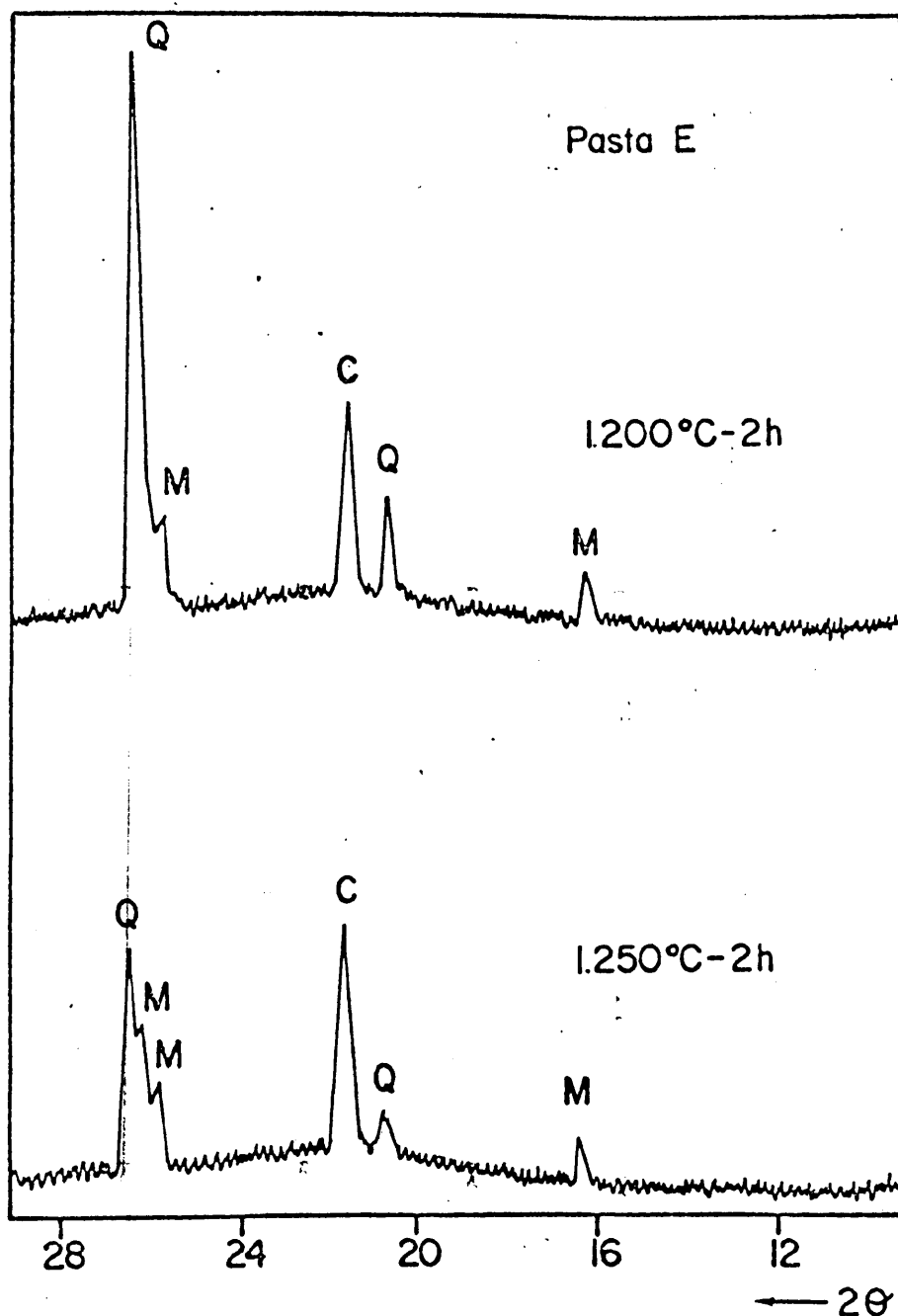


Fig. 43.-Diagramas de difracción de rayos X de la pasta E cocida a 1200° y 1250° C durante 2 horas.
M = Mullita; Q = Cuarzo; C = Cristobalita

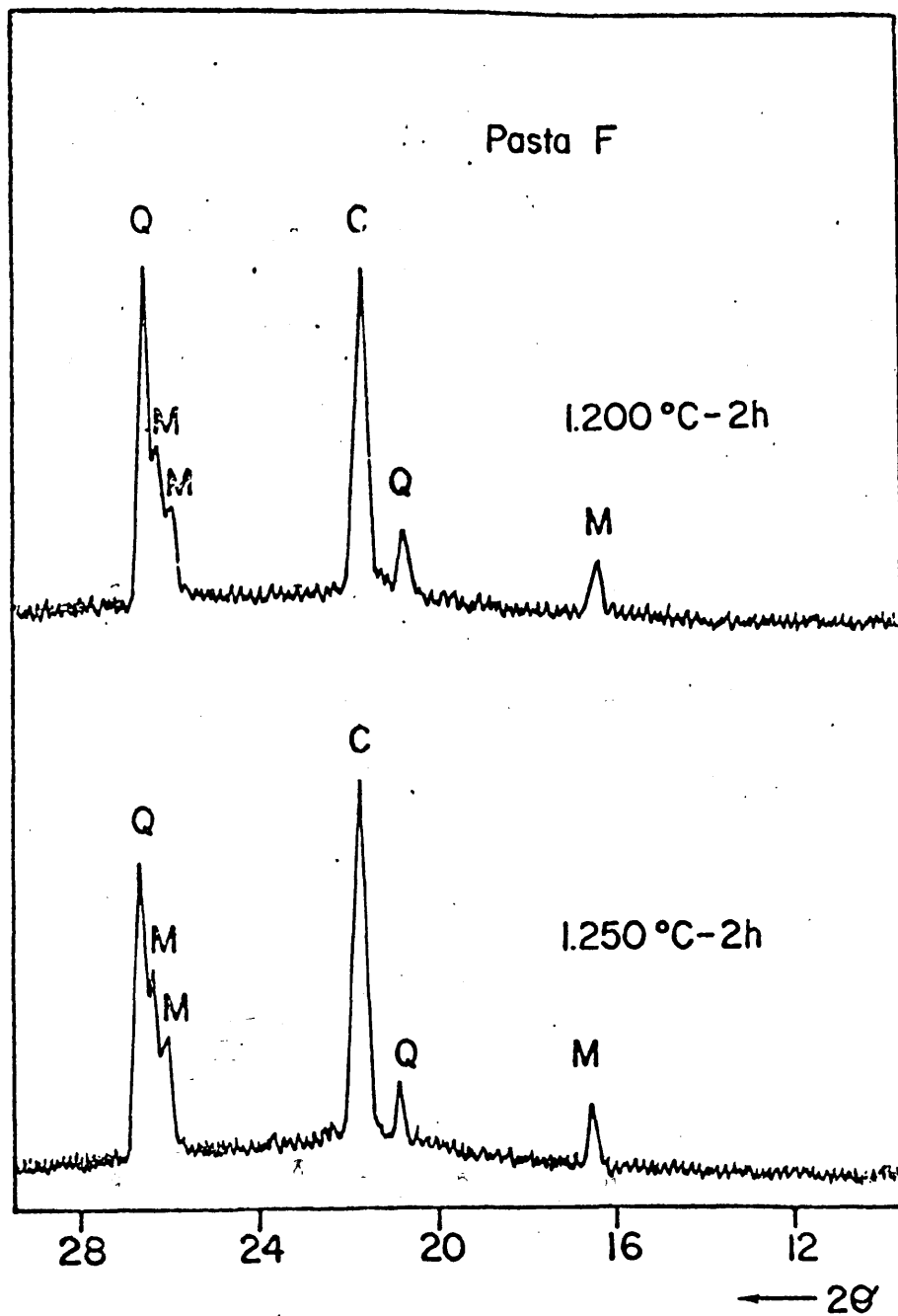


Fig. 44.-Diagramas de difracción de rayos X de la pasta F cocida a 1200° y 1250° C durante 2 horas.
M = Mullita; Q = Cuarzo; C = Cristobalita

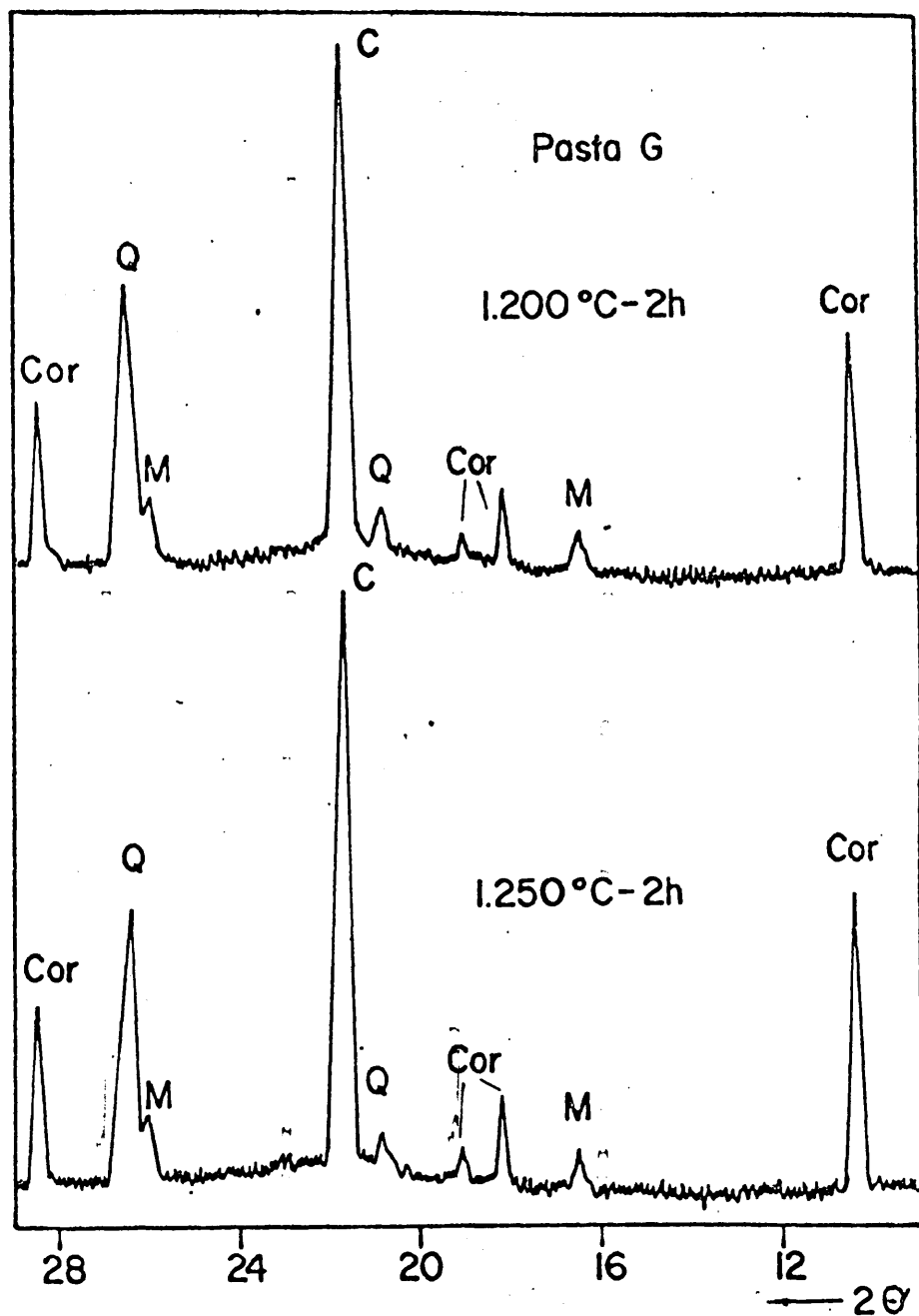


Fig. 45.-Diagramas de difracción de rayos X de la pasta G cocida a 1200° y 1250° C durante 2 horas.
M = Mullita; Q = Cuarzo; C = Cristobalita; Cor = Cordierita

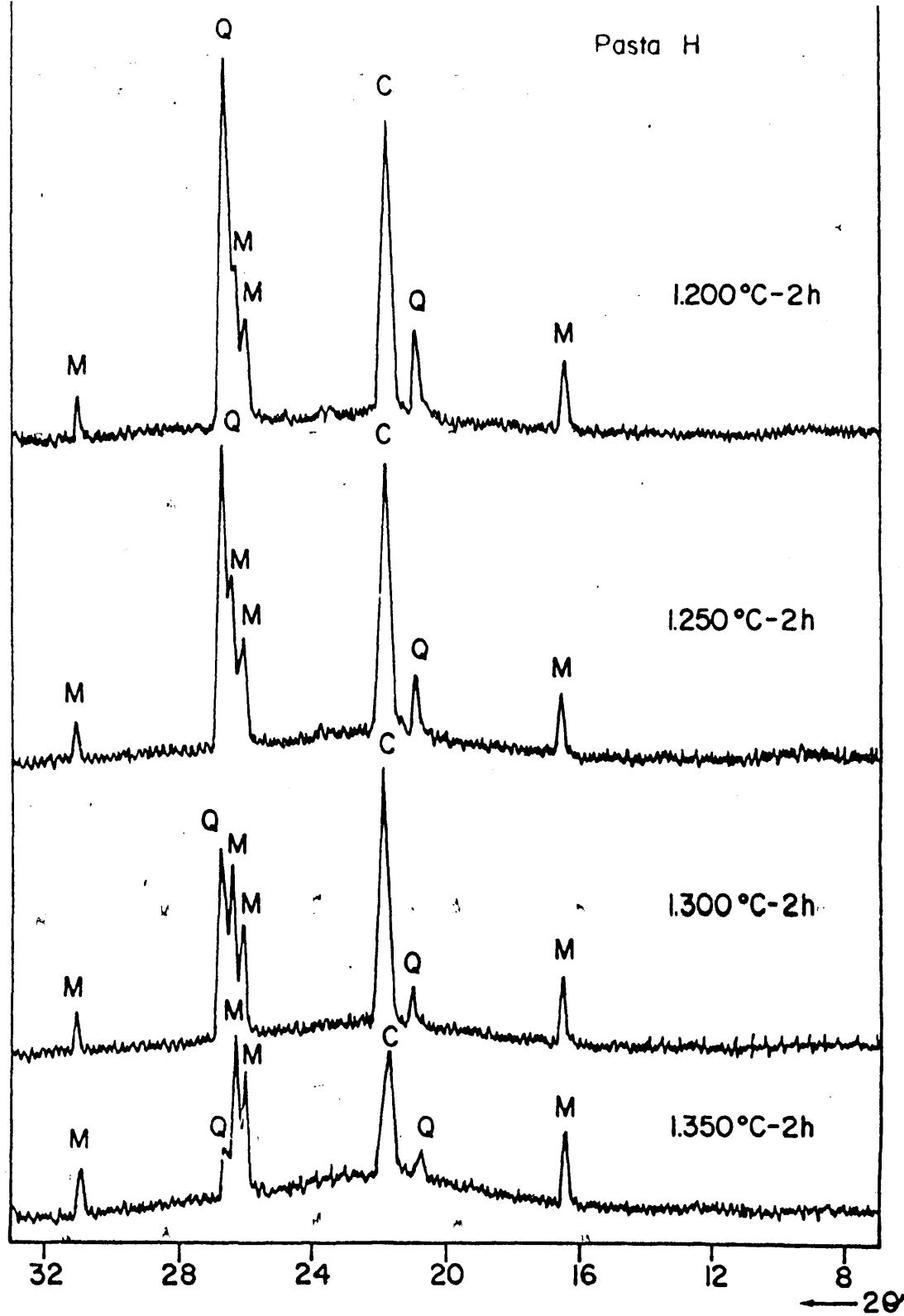


Fig. 46.-Diagramas de difracción de rayos X de la pasta H cocida a 1200°, 1250°, 1300° y 1350° C durante 2 horas.
M = Mullita; Q = Cuarzo; C = Cristobalita

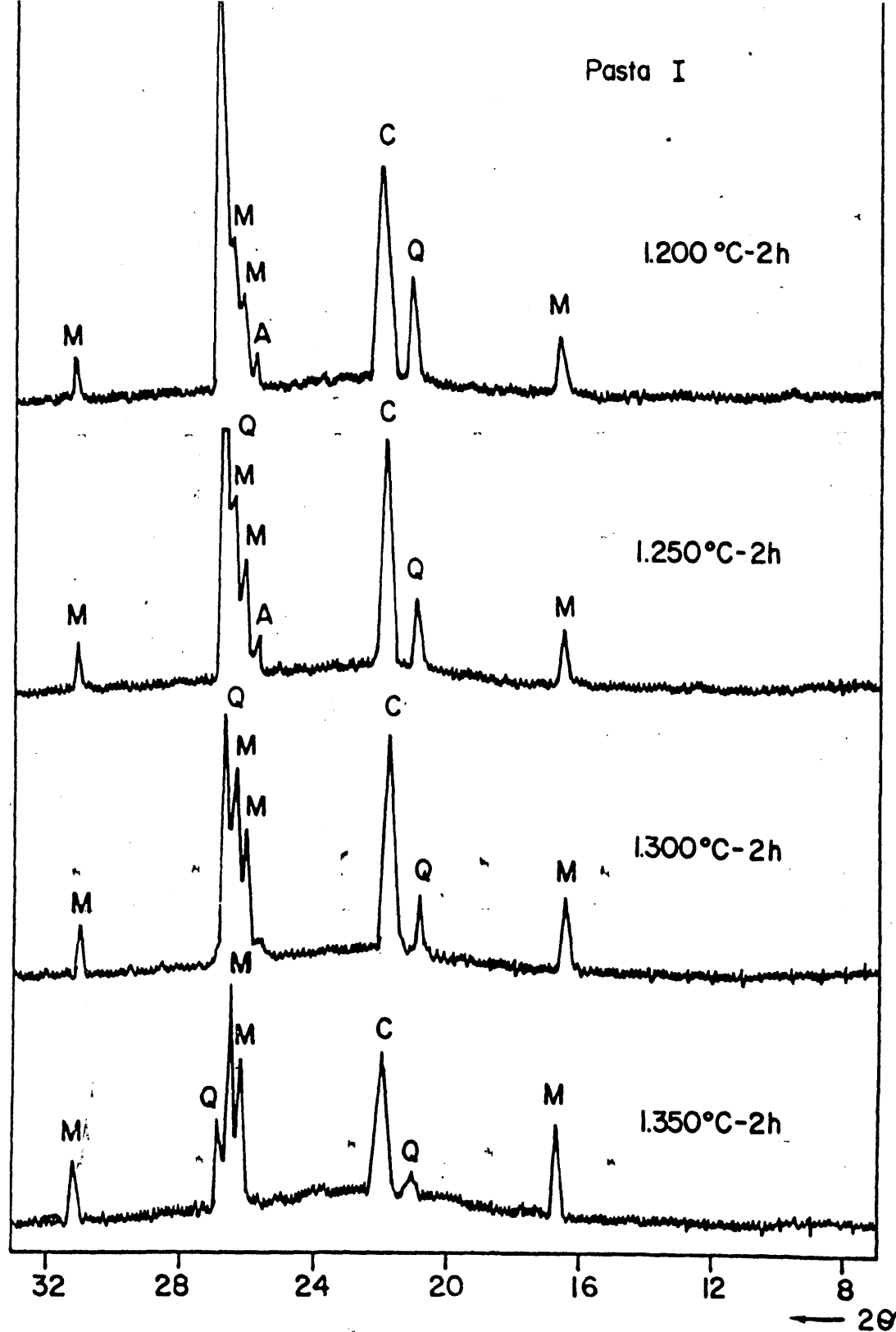


Fig. 47.-Diagramas de difracción de rayos X de la pasta I cocida a 1200°, 1250°, 1300° y 1350°C durante 2 horas
M = Mullita; Q = Cuarzo; C = Cristobalita; A = Alúmina.

En el caso de la porcelana G, la cordierita que se detecta en la porcelana cocida ha sido formada a partir del óxido de magnesio que aporta el talco añadido. En este caso no se trata de una fase residual, sino de una fase de neoformación crecida a expensas de un componente añadido.

14.5.6.-Evaluación de las propiedades de este grupo de porcelanas

En las Tablas 33, 34-1 y 34-2 se presentan los valores de las propiedades físicas de estas porcelanas cocidas a 1.200°C y a 1.250°C y de las porcelanas H e I, cocidas además a 1.300° y 1.350°C .

Los mencionados valores indican que los productos obtenidos con estas nueve pastas poseen las características típicas de las porcelanas y, por tanto, deben clasificarse sin ambigüedad bajo esta denominación.

Entre las condiciones que debe reunir una porcelana para la fabricación de aisladores para alta tensión figuran las siguientes: capacidad de absorción de agua: 0,0(%); peso específico aparente: 2,3 - 2,5 gr/cm^3 ; coeficiente de dilatación lineal entre 20° y 600°C : $5,0 - 7,0 \times 10^{-6}$. La resistencia mecánica es una propiedad de gran importancia que trataremos a continuación.

Los datos de las Tablas 33, 34-1 y 34-2 muestran que las pastas A y C cumplen las tres primeras condiciones, tanto cocidas a 1.200°C como a 1.250°C . La pasta E las cumple a la temperatura de cocción de 1.250°C , la pasta H a las temperaturas de 1.250° y 1.300°C y la pasta I a 1.300°C .

Las pastas A, C, E, H e I cumplen, en principio, estas tres condiciones requeridas para usos en alta tensión, y las restantes, aunque no las cumplen, pueden ser aptas para otros usos.

La característica más singular que poseen estas porcelanas es su elevada resistencia mecánica, y ésta es precisamente una propiedad esencial que se exige a las porcelanas para grandes aisladores de alta tensión que han de soportar enormes esfuerzos mecánicos.

En general, las porcelanas triaxiales normales que se utilizan para este fin tienen resistencias a flexión de unos 800 Kg/cm^2 .

Las porcelanas aquí desarrolladas, con excepción de la H, que tie-

T A B L A 32

ESTIMACION SEMICUANTITATIVA DE LOS CONTENIDOS EN CUARZO, CRISTOBALITA Y MULLITA DE LAS PORCELANAS A A I,
COCIDAS A LAS TEMPERATURAS QUE SE INDICAN.

Composiciones de porcelana	1200°C			1250°C			1300°C			1350°C		
	Cuarzo (%)	Cristobalita (%)	Mullita (%)	Cuarzo (%)	Cristobalita (%)	Mullita (%)	Cuarzo (%)	Cristobalita (%)	Mullita (%)	Cuarzo (%)	Cristobalita (%)	Mullita (%)
A	13-17	7-13	15-20	7-11	11-15	17-23						
B	6-10	13-19	15-20	4- 8	17-21	17-23						
C	13-17	7-13	15-20	8-12	9-13	15-21						
D	16-20	5- 9	12-16	12-16	7-11	16-22						
E	18-22	5- 9	15-19	6-10	7-11	12-18						
F	9-13	11-15	15-19	8-12	12-16	15-21						
G	7-11	18-22	5- 9	7-11	20-24	5- 9						
H	14-18	13-17	18-22	11-15	12-16	20-26	6-10	11-15	20-26	1-5	4-8	18-24
I	19-23	9-13	18-22	12-16	10-14	21-27	9-13	10-14	21-27	2-7	5-10	26-34

T A B L A 33

PROPIEDADES FISICAS DE LAS PORCELANAS A A G, COCIDAS A 1.200° Y 1.250°C, DURANTE 2 HORAS

	Contracción lineal (%)		Resistencia mecánica a la flexión (Kp/cm ²)		Capacidad de absorción de agua (%)		Peso específico aparente (gr/cm ³)		Coeficiente de dilatación li- neal entre 20° y 600°C (x 10 ⁻⁶)	
	1200°	1250°	1200°	1250°	1200°	1250°	1200°	1250°	1200°	1250°
A	12	11	1380	1290	0,01	0,02	2,49	2,46	5,0	5,1
B	10	12	1300	1200	0,10	0,17	2,49	2,44	5,9	5,7
C	9	9	1420	1310	0,09	0,07	2,52	2,51	6,3	6,8
D	9	9	1250	1190	0,09	0,09	2,47	2,48	7,1	7,5
E	11	9	1360	1410	0,06	0,09	2,53	2,48	7,9	6,4
F	14	12	1100	1500	0,12	0,08	2,49	2,47	7,3	6,6
G	12	10	1200	1090	0,12	0,06	2,45	2,43	5,3	4,8

T A B L A 34-1

PROPIEDADES FISICAS DE LAS PORCELANAS H e I, COCIDAS A 1.200°, 1.250°, 1.300° y 1.350°C, DURANTE 2 HORAS

	Contracción lineal (%)				Resistencia a flexión (%)			
	1200°	1250°	1300°	1350°	1200°	1250°	1300°	1350°
H	12	11	10	8	1100	990	950	520
I	8	10	10	9	--	1190	1250	950

T A B L A 34 - 2

PROPIEDADES FISICAS DE LAS PORCELANAS H E I, COCIDAS A 1.200°, 1.250°, 1.300° y 1.350°C, DURANTE 2 HORAS

	Capacidad de absorción de agua (%)				Peso específico aparente (gr/cm ³)				Coeficiente de dilatación lineal entre 20° y 600°C (x 10 ⁻⁶)			
	1200°	1250°	1300°	1350°	1200°	1250°	1300°	1350°	1200°	1250°	1300°	1350°
H	0,03	0,02	0,04	0,66	2,46	2,47	2,40	2,12	7,8	6,9	5,9	--
I	1,90	0,90	0,03	0,10	2,40	2,51	2,51	2,40	--	7,4	6,5	7,3

ne 1.100 Kg/cm^2 , alcanzan valores comprendidos entre 1.200 y 1.500 Kg/cm^2 . Estas elevadas resistencias mecánicas suponen aumentos del 50% al 85% con respecto a las porcelanas triaxiales normales con que se fabrican los aisladores.

Las medidas han sido hechas en probetas de porcelana natural, sin vidriar. Como es bien sabido, la aplicación de un vidriado sobre la superficie de la porcelana aumenta su resistencia mecánica. Esto quiere decir que las porcelanas que aquí se consideran aún son susceptibles de experimentar un nuevo aumento en su resistencia mecánica cuando se fabriquen en forma de aisladores vidriados.

Conviene señalar que la resistencia mecánica de la porcelana es sensible a la temperatura de cocción, como puede verse en las Tablas 33 y 34-1. Evidentemente estas variaciones no son caprichosas, y obedecen a los cambios microestructurales que se operan durante la cocción. Para condiciones de tiempo constante, como es el presente caso, existe una temperatura óptima de cocción, por debajo y por encima de la cual, se degenera la resistencia mecánica.

Un ejemplo claro de lo antedicho puede ser el de la porcelana I (Tabla 34-1). A 1.250°C tiene 1.190 Kg/cm^2 de resistencia a flexión. A 1.300°C esta resistencia sube a 1.250 Kg/cm^2 , que es el valor máximo, debido al progresivo cerramiento de la porosidad abierta, que indica que la porcelana aún está experimentando una evolución "constructiva". En la Tabla 34-2 vemos la confirmación experimental. La capacidad de absorción de agua, que a 1.250°C es de 0,90%, a 1.300°C es tan sólo 0,03%. Si se sube la temperatura hasta 1.350°C , la resistencia mecánica desciende bruscamente a 950 Kg/cm^2 , debido a la iniciación de un proceso "degenerativo" de la porcelana, que consiste en la formación de vacuolas o poros cerrados que cada vez van siendo mayores, y a un indeseable aumento de la piroplasticidad, que se manifiesta por deformaciones e hinchamientos. Este hecho queda claramente corroborado por la disminución del peso específico aparente (Tabla 34-2). A 1.300°C , el peso específico aparente es de $2,51 \text{ gr/cm}^3$, y a 1.350°C es solamente de $2,40 \text{ gr/cm}^3$.

Esta imagen que se acaba de describir es absolutamente cierta, pero sólo recoge los grandes rasgos del fenómeno global. En la evolución de la porcelana durante el tratamiento térmico intervienen otros muchos factores, como ya hemos visto anteriormente, que pueden producir sensibles alteraciones del esquema descrito. La aparición y consumición de fases cristalinas, las variaciones de composición, cantidad y viscosidad de las fases vítreas, el crecimiento de cristales, la evolución de la porosidad abierta, la creación, desplazamiento y coalescencia de los poros cerrados, etc., son factores que de un modo u otro concurren para definir la microestructura final de la porcelana y, por tanto, de su resistencia mecánica.

En general, todas estas porcelanas contienen suficiente cantidad de cristobalita (Tabla 32) para que, con propiedad, puedan denominarse porcelanas cristobalíticas. La elevada resistencia a la flexión de las mismas está condicionada en buena medida por la presencia de abundante cantidad de muy pequeños cristales de cristobalita de neoformación, en íntimo contacto con la fase vítrea. Las otras fases cristalinas presentes, cuarzo y mullita, también influyen sobre la resistencia mecánica. La magnitud y sentido de estas influencias están muy afectadas por el tamaño de los cristales y por la disposición de los mismos en la microestructura.

Un rasgo general de esta familia de porcelanas es su baja temperatura de cocción, que oscila alrededor de los 1.200°C .

Las temperaturas de cocción de las porcelanas "duras" son superiores a los 1.300°C . En la situación actual de crisis energética adquiere especial relieve el hecho de haber obtenido pastas relativamente "blandas" elaboradas con granito purificado, que poseen una elevada resistencia mecánica, y que pueden cocerse a temperaturas inferiores en unos $100^{\circ} - 150^{\circ}\text{C}$ a las porcelanas duras que son habituales en la fabricación de aisladores eléctricos.

Las pastas de porcelana cristobalítica que aquí se han desarrollado, utilizando granito como materia prima, poseen unas aceptables propiedades generales, junto con una resistencia mecánica muy elevada, y además pueden cocerse a bajas temperaturas, con lo que ello supone de ahorro de energía.

14.6.-Preparación de pastas industrializables de porcelana

14.6.1.-Composición de las pastas

La segunda etapa de este estudio ha consistido en preparar cuatro porcelanas algo más complejas, de carácter industrializable, basadas esencialmente en la composición de cuatro pastas seleccionadas entre las que componen el grupo anterior. Estas pastas poseen varios componentes arcillosos, a diferencia de las pastas simplificadas en cuya composición se incluía un sólo caolín como componente arcilloso. En las nuevas composiciones se sigue utilizando el granito purificado como único aportador de fundente.

Como base de las presentes formulaciones se han elegido las pastas A y C, de baja temperatura de cocción, y las H e I, de más alta temperatura, ya que todas ellas reúnen un conjunto de propiedades que son adecuadas para su posible uso en la fabricación de aisladores para alta tensión.

Las pastas derivadas de las A y C, que denominaremos AM y CM, se han formulado sustituyendo parte del Caolín 20 por Caolín 9 y Arcilla C-401, y manteniendo inalterado el resto de la composición.

Las pastas derivadas de las H e I que denominaremos HM e IM, se han formulado disminuyendo la cantidad de componente arcilloso y complicando su composición por adición de Caolín 9 y Arcilla C-401. El componente arcilloso pasa de un 65% a un 60%, y esta diferencia se incrementa a la Arena de Valencia, la cual pasa de un 10% a un 15%.

Las composiciones de estas cuatro pastas se presentan en la Tabla 35.

14.6.2.-Preparación de las pastas y moldeo de las probetas

La preparación de las pastas, en este caso, ha sido hecha también según el detalle operatorio descrito anteriormente (14.5.2.)

Una vez obtenida la pasta seca, molida y tamizada, se ha amasado con un 25% de agua, hasta obtener una masa plástica homogénea, con la cual se han moldeado las probetas en una extrusidora manual de émbolo, sin aplicar vacío.

Con esta máquina se han preparado dos tipos de probetas, unas con

T A B L A 35

COMPOSICION DE LAS CUATRO PORCELANAS FORMULADAS CON GRANITO PURIFICADO COMO FUNDENTE Y CON COMPONENTE ARCILLOSO COMPLEJO

Pasta de porcelana	AM % peso	CM % peso	HM % peso	IM % peso
Caolín 20	20	20	20	20
Caolín 9	25	25	20	20
Arcilla C-401	15	15	20	20
Granito purificado	30	28	25	20
Arena de Valencia	10	10	15	15
Circón.	--	2	--	--
Alúmina	--	--	--	5

boquilla de 10 mm. de diámetro y corte a 10 cm., y otras con boquilla de 5 mm. de diámetro y corte a 10 cm. Las primeras se han utilizado para determinar la capacidad de absorción de agua, el peso específico aparente y la contracción por cocción. Las segundas se han utilizado para las restantes determinaciones.

14.6.3.-Cocción de las probetas

Las cuatro pastas han sido cocidas en horno eléctrico, durante dos horas, en las condiciones descritas anteriormente (14.5.3.)

Las pastas AM y CM se han cocido a 1.200°C, 1.230°C y 1.250°C y las pastas HM e IM a 1.250°C, 1.280°C, 1.300°C, 1.320°C y 1.350°C.

14.6.4.-Determinación de las propiedades en seco de las pastas

Se han determinado dos propiedades: a) Resistencia mecánica en seco, y b) Contracción durante el secado. Ambas propiedades son de gran significación cerámica. La primera para asegurar que las piezas pueden sufrir sin riesgo de rotura todas las manipulaciones previas a la cocción, y la segunda por lo que afecta a las dimensiones de las piezas, a su posible deformación, y a la conducción del ciclo de secado sin producir debilitamiento o rotura de las piezas.

La resistencia mecánica en seco ha sido determinada en una máquina universal de ensayos Instron, con registro gráfico, sobre probetas cilíndricas de 10 cm. de longitud obtenidas por extrusión con una boquilla de 0,5 cm. La distancia entre apoyos ha sido de 6 cm. y la carga ha sido aplicada en el punto medio de esta distancia a una velocidad de carga de 50 gr/seg. Las lecturas han sido hechas sobre una escala total de 1 Kg. La resistencia a flexión de las cuatro pastas en seco ha sido la misma, e igual a 17 Kg/cm².

La contracción lineal durante el secado se expresa como el tanto por ciento de su longitud que contrae una pieza húmeda durante el secado:

$$\text{Contracción lineal de secado} = \frac{l_h - l_s}{l_h} \times 100$$

La contracción lineal de secado ha sido para todas las pastas igual a 10%.

14.6.5.-Determinación de las propiedades de las porcelanas cocidas

Resistencia a la flexión

Se ha determinado la resistencia a la flexión midiendo la carga de rotura de probetas cilíndricas, obtenidas por extrusión con boquilla a 5 mm., en una máquina universal de ensayos Instron, con escala total de 10 Kg. La distancia entre apoyos ha sido de 6 cm., y la velocidad de carga de 1 Kg/seg.

La resistencia a la flexión se ha calculado mediante la expresión

$$\sigma_{\text{Kg/cm}^2} = \frac{P_s \cdot l}{0,4 d^3}$$

en la que P_s = Carga de rotura en Kg.

l = Distancia entre apoyos

d = Diámetro de la probeta en cm.

En la Tabla 36 se presentan los valores obtenidos para las cuatro porcelanas, cocidas a diversas temperaturas.

Contracción por cocción

En la Tabla 37 aparecen los valores de la contracción lineal por cocción determinados según el modo descrito anteriormente (14.5.4.).

Capacidad de absorción de agua

En la Tabla 38 se exponen los valores de capacidad de absorción de agua determinados en probetas cilíndricas obtenidas por extrusión con boquilla de 10 mm. de diámetro. Las medidas se han realizado siguiendo la técnica operatoria descrita con anterioridad (14.5.4.)

Peso específico aparente

La determinación del peso específico aparente ha sido realizada con ayuda de un densímetro de mercurio, según se ha indicado anteriormente (14.5.4). Se han utilizado probetas cilíndricas obtenidas por extrusión con boquilla de 10 mm. de diámetro.

En la Tabla 39 se presentan los resultados obtenidos.

Coeficiente de dilatación lineal

El coeficiente de dilatación lineal se ha calculado a partir de la curva obtenida con un dilatómetro diferencial Netsch. Se han uti-

T A B L A 36

RESISTENCIA A LA FLEXION, EN Kg/cm^2 , DE LAS PORCELANAS AM, CM, HM
E IM, COCIDAS A DIVERSAS TEMPERATURAS

Composiciones de porcelana	Temperaturas de cocción de las porcelanas ($^{\circ}\text{C}$)						
	1200	1230	1250	1280	1300	1320	1350
	Resistencia a la flexión (Kg/cm^2)						
AM	1150	1200	1170				
CM	1130	1130	1120				
HM			900	1080	1100	1000	---
IM			930	1120	1360	1210	1180

T A B L A 37

CONTRACCION LINEAL POR COCCION, EN %, DE LAS PORCELANAS AM, CM, HM
E IM, COCIDAS A LAS TEMPERATURAS QUE SE INDICAN

Composiciones de porcelana	Temperatura de cocción de las porcelanas (°C)						
	1200	1230	1250	1280	1300	1320	1350
	Contracción lineal por cocción (%)						
AM	14	14	12				
CM	13	14	14				
HM			11	12	13	11	--
IM			12	14	14	14	14

T A B L A 38

CAPACIDAD DE ABSORCION DE AGUA EN %, DE LAS PORCELANAS AM, CM, HM
E IM, COCIDAS A LAS TEMPERATURAS QUE SE INDICAN

Composiciones de porcelanas	Temperatura de cocción de las porcelanas (°C)						
	1200	1230	1250	1280	1300	1320	1350
	Capacidad de absorción de agua (%)						
AM	0,06	0,08	0,09				
CM	0,40	0,05	0,05				
HM			0,50	0,09	0,02	0,05	0,09
IM			1,92	0,08	0,02	0,08	0,10

T A B L A 39

PESO ESPECIFICO APARENTE, EN gr/cm^3 , DE LAS PORCELANAS AM, CM, HM
E IM, COCIDAS A LAS TEMPERATURAS QUE SE INDICAN

Composiciones de porcelana	Temperaturas de cocción de las porcelanas ($^{\circ}\text{C}$)						
	1200	1230	1250	1280	1300	1320	1350
	Peso específico aparente (gr/cm^3)						
AM	2,42	2,42	2,39				
CM	2,40	2,42	2,41				
HM			2,35	2,37	2,36	2,31	2,27
IM			2,33	2,37	2,43	2,40	2,36

lizado probetas cilíndricas de 50 mm. de longitud obtenidas por extrusión con boquilla de 5 mm. de diámetro.

En la Tabla 40 se exponen los valores del coeficiente de dilatación lineal entre 20° y 600°C para las cuatro porcelanas cocidas a las diversas temperaturas.

Deformación durante la cocción

Desde el punto de vista tecnológico es importante conocer la magnitud de la deformación que sufre la porcelana en el horno durante su cocción.

Como ya se ha mencionado anteriormente, las porcelanas poseen notables cantidades de fases vítreas, que a elevadas temperaturas condicionan un estado piroplástico. La deformabilidad en caliente de las porcelanas constituye en muchos casos una limitación seria a su uso, sobre todo para la fabricación de grandes piezas, que muestran gran tendencia a deformarse bajo la acción de su propio peso.

El conocimiento de estos hechos, y la utilización de artificios prácticos para combatir sus efectos negativos, constituye parte importante de la sabiduría cerámica tradicional.

La medida más sencilla, que ha sido la utilizada en el presente caso, consiste en someter a flexión espontánea en el horno una barrita recta de porcelana apoyada en dos puntos sobre soportes refractarios, y medir después la flecha engendrada durante la cocción. Las barritas aquí utilizadas han sido obtenidas por extrusión con una boquilla de 5mm., y la distancia entre apoyos ha sido de 7 cm. En la Tabla 41 se presentan los valores de las flechas expresados en mm.

Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica de las porcelanas AM y CM, cocidas a 1.200°C, y la de las porcelanas HM e IM, cocidas a 1.300°C, durante 2 horas, ha sido determinada por medida de la intensidad de la corriente que atraviesa las probetas. Estas probetas tienen forma cilíndrica y sus dimensiones son: 1,87 cm. de diámetro y 0,2 cm. de altura. Se ha aplicado entre ambas caras de las probetas una tensión de 100 volts. de corriente continua estabilizada, y la intensidad ha sido medida con un picoamperímetro Hewlett Packard, de 1 picoamperio de sensibilidad.

T A B L A 40

COEFICIENTE DE DILATACION LINEAL, ENTRE 20° Y 600°C, DE LAS PORCE-
LANAS AM, CM, HM E IM, COCIDAS A LAS TEMPERATURAS QUE SE INDICAN

Composiciones de porcelana	Temperaturas de cocción de las porcelanas (°C)						
	1200	1230	1250	1280	1300	1320	1350
	Coeficiente de dilatación lineal, $\alpha_{20^{\circ}-600^{\circ}} \times 10^{-6}$						
AM	7,5	7,2	6,5				
CM	6,9	7,0	6,4				
HM			7,9	7,2	7,5	6,3	7,9
IM			7,3	7,0	7,5	7,6	7,7

T A B L A 41

FLECHA DE DEFORMACION DURANTE LA COCCION, EN MM., DE LAS PORCELANAS AM, CM, HM E IM, COCIDAS A LAS TEMPERATURAS QUE SE INDICAN

Composiciones de porcelana	Temperaturas de cocción de las porcelanas (°C)						
	1200	1230	1250	1280	1300	1320	1350
	Flecha en (mm)						
AM	2,0	2,5	4,5				
CM	1,5	1,5	2,5				
HM			1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
IM			1,0	1,0	1,5	2,0	3,0

Utilizando un dispositivo térmico adecuado se ha medido la intensidad de la corriente que atraviesa las probetas al aumentar la temperatura desde 20°C a 200°C. A partir de estos datos se ha calculado la resistividad específica en volumen, la conductividad y la llamada temperatura T_e . Se denomina T_e a la temperatura a la cual la resistividad específica de la porcelana alcanza un valor de 10^6 ohmios.cm.

En las figs. 48 y 49 se representa la variación de la conductividad con la temperatura. También se exponen los valores numéricos de la resistividad específica a 20°C y de la temperatura T_e , obtenidos por extrapolación, para cada una de las cuatro porcelanas AM, CM, HM e IM.

Difracción de rayos X

Las fases cristalinas presentes en estas cuatro porcelanas cocidas a diversas temperaturas han sido estudiadas por difracción de rayos X. El equipo y las condiciones de funcionamiento del mismo han sido ya descritos con anterioridad (14.4.2).

En las figs. 50, 51, 52 y 53 se presentan los diagramas de difracción obtenidos y en las Tablas 42-1 y 42-2 se ofrece una estimación semicuantitativa de los contenidos en cuarzo, cristobalita y mullita.

Microscopía de luz reflejada

En las figs. 54 y 55 se muestra un aspecto de las porcelanas observadas con un microscopio petrográfico de reflexión marca Zeiss, a 220 aumentos.

14.6.6.-Evaluación de las propiedades de este grupo de porcelanas

En las Tablas 43-1 y 43-2 se presenta una imagen global de las propiedades de estas porcelanas.

Para interpretar adecuadamente las variaciones de propiedades que se observan al pasar de las pastas A, C, M e I a sus derivadas

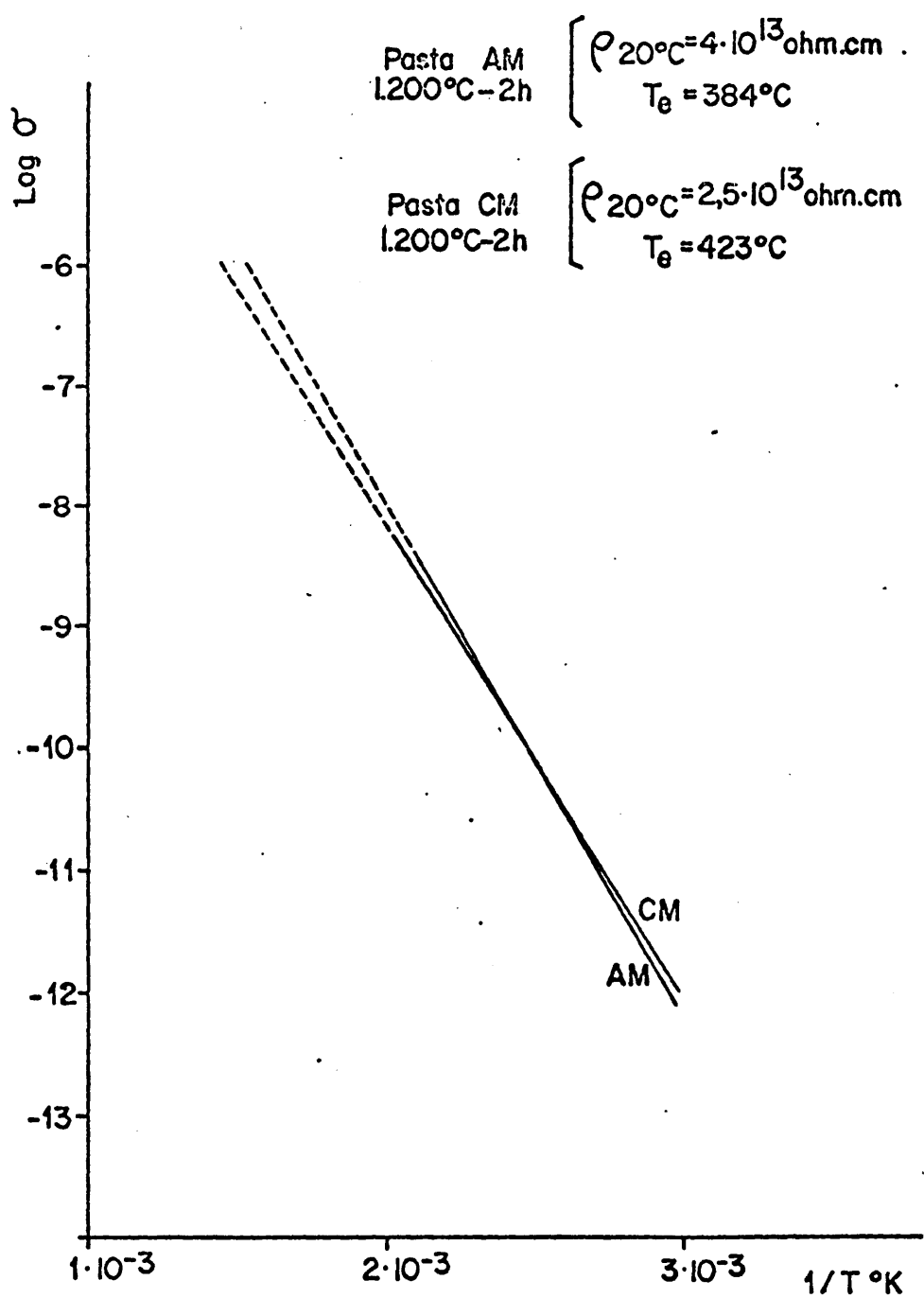


Fig. 48.-Variación de la conductividad eléctrica con la temperatura en las porcelanas AM y CM

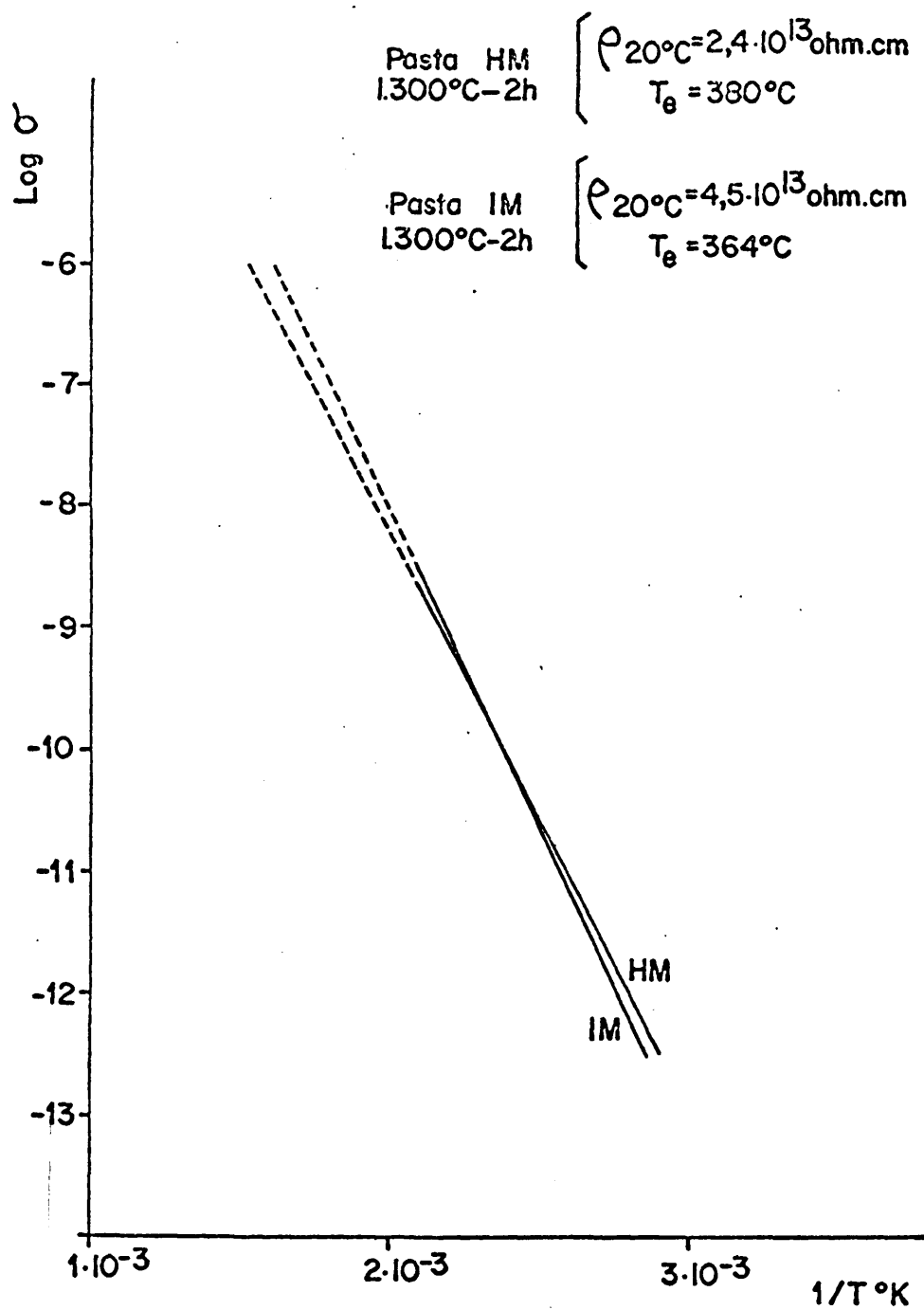


Fig. 49.-Variación de la conductividad eléctrica con la temperatura en las porcelanas HM e IM.

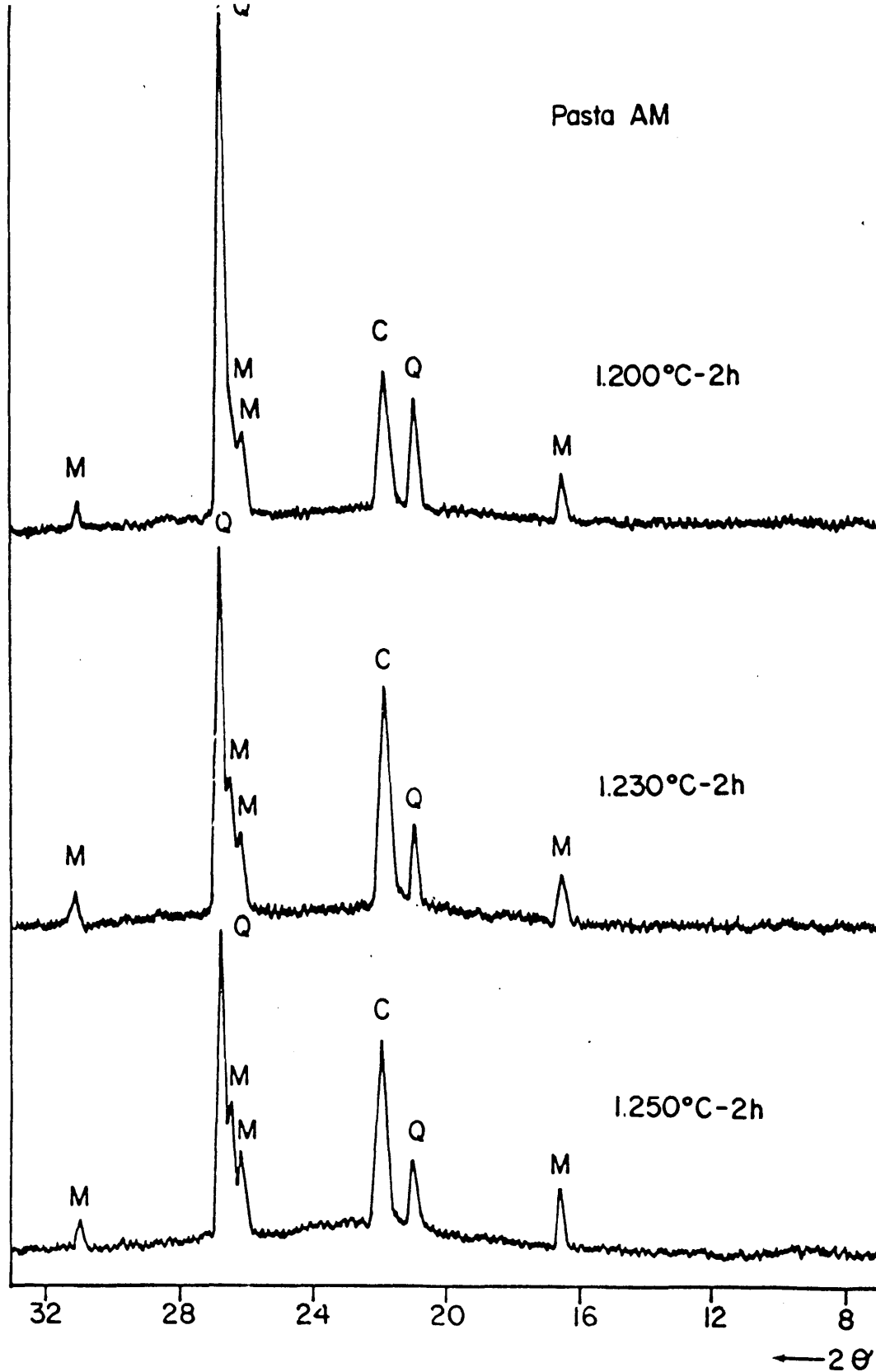


Fig. 50.-Diagramas de difracción de rayos X de la pasta AM cocida a 1200°, 1230° y 1250° C, durante 2 horas.
M = Mullita, Q = Cuarzo y C = Cristobalita

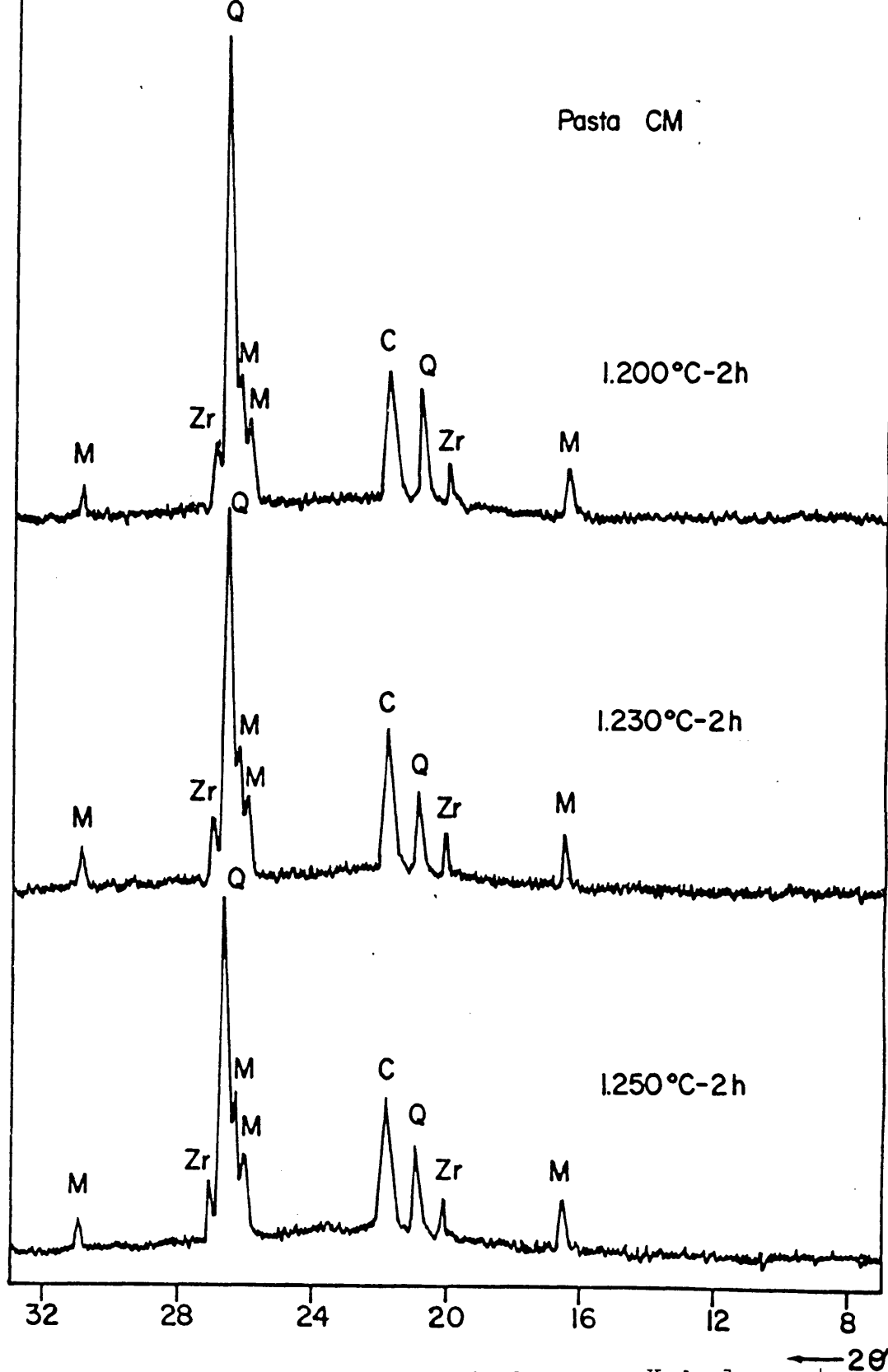


Fig. 51.-Diagramas de difracción de rayos X de la pasta CM cocida a 1200°, 1230° y 1250°C, durante 2 horas.
M = Mullita; Q = Cuarzo; C = Cristobalita y Zr = Circón

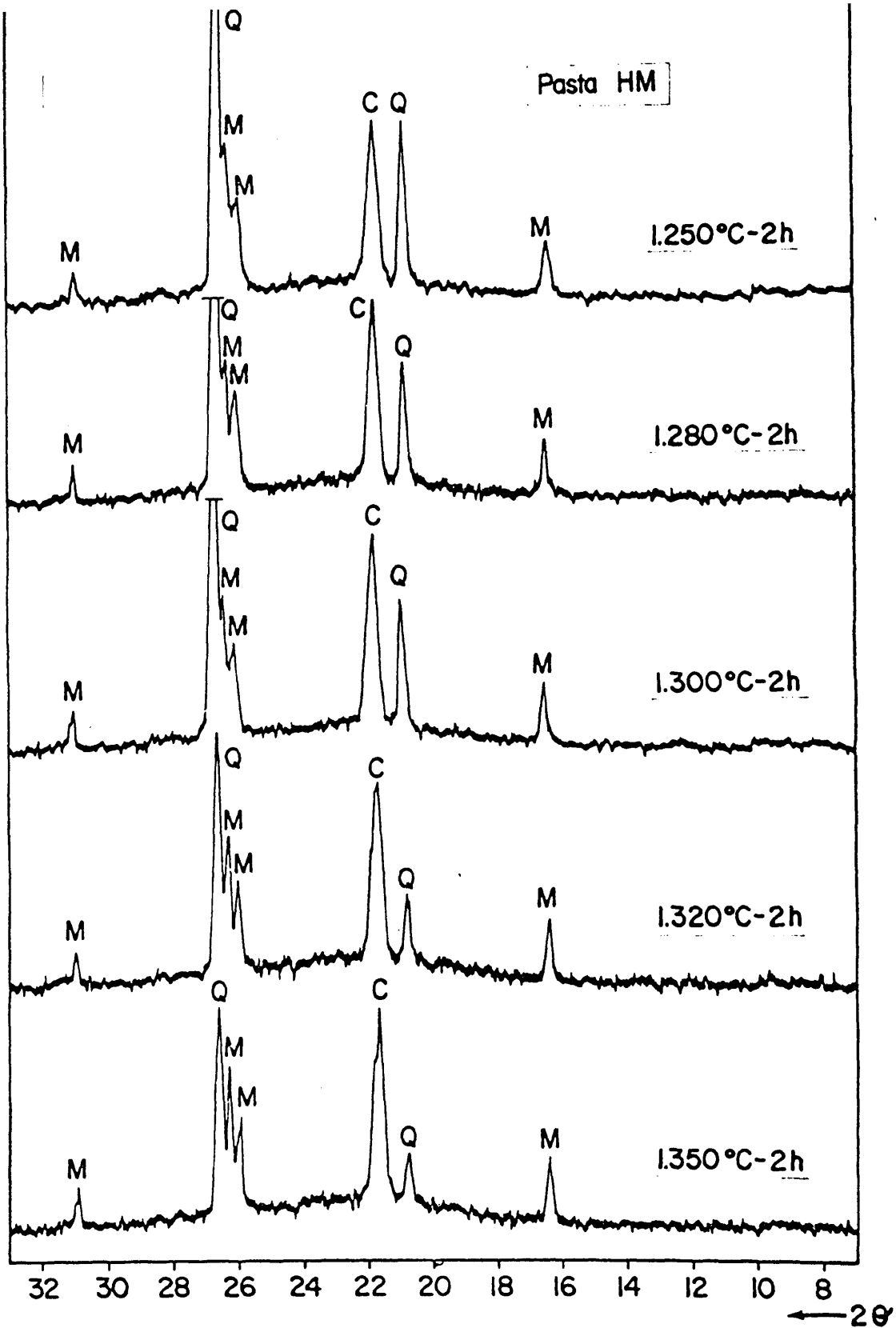


Fig. 52.-Diagramas de difracción de rayos X de la pasta HM cocida a 1250°, 1280°, 1300°, 1320° y 1350°C, durante 2 horas.
M = Mullita; Q = Cuarzo y C = Cristobalita

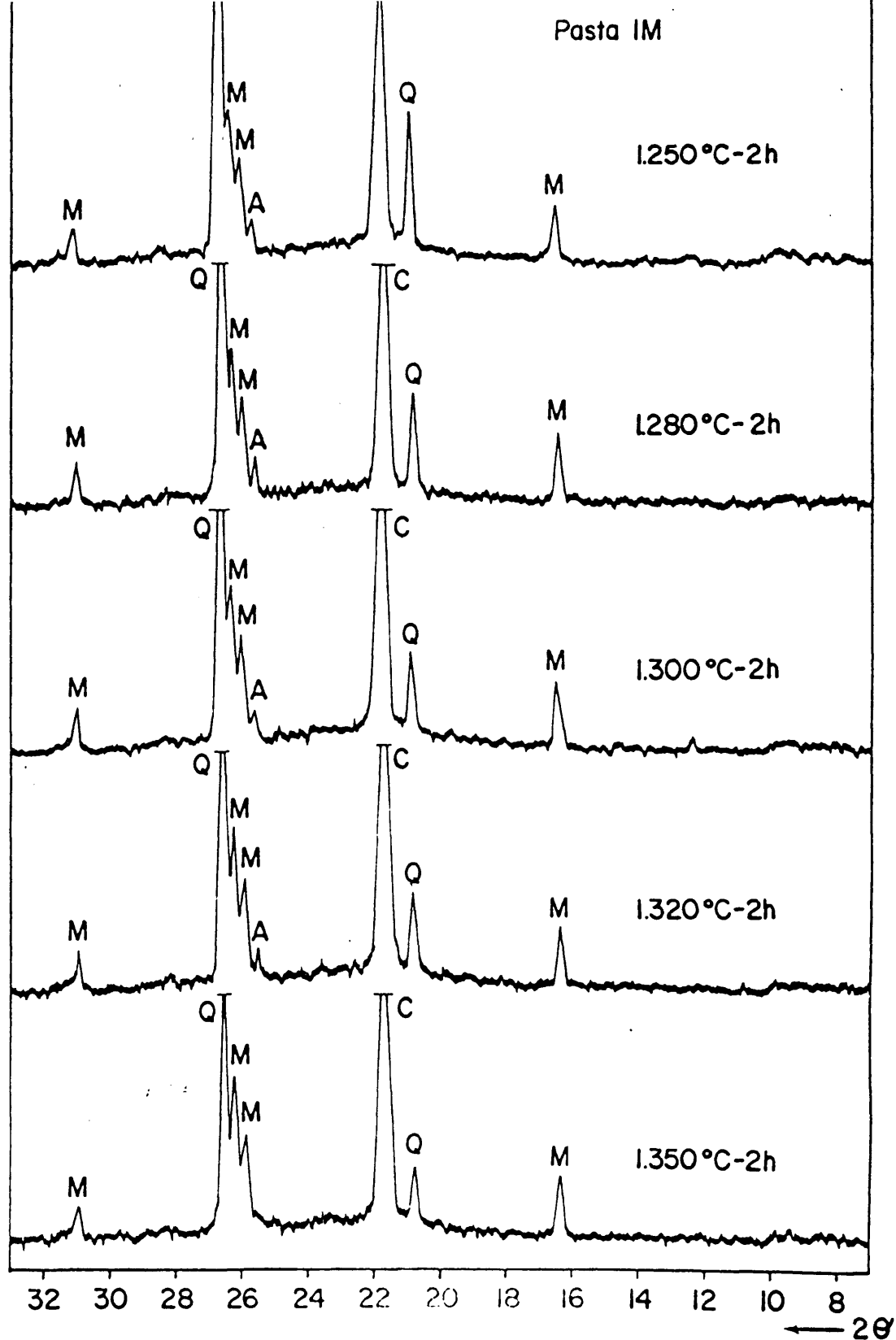
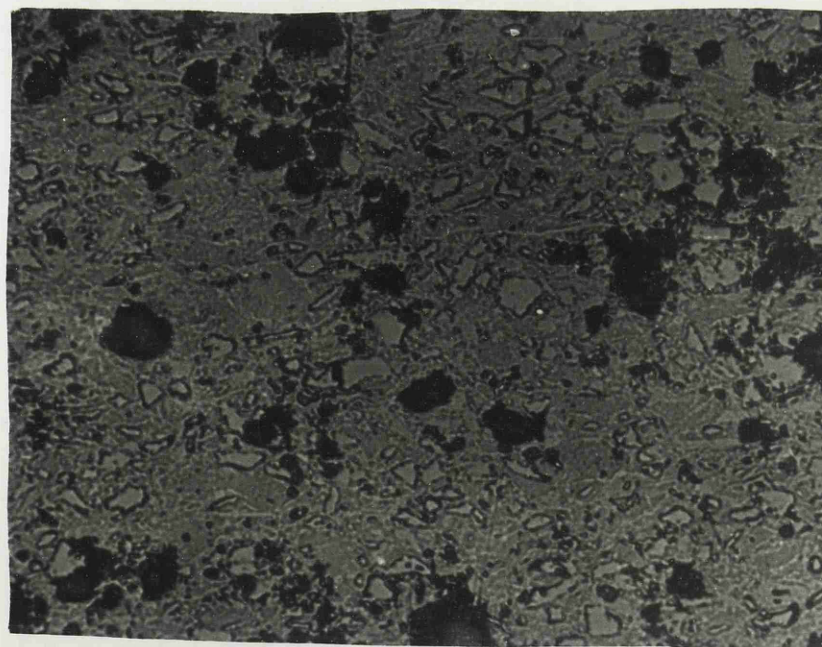


Fig. 53.-Diagramas de difracción de rayos X de la pasta IM cocida a 1250°, 1280°, 1300°, 1320° y 1350°C, durante 2 horas.
M = Mullita; Q = Cuarzo y C = Cristobalita



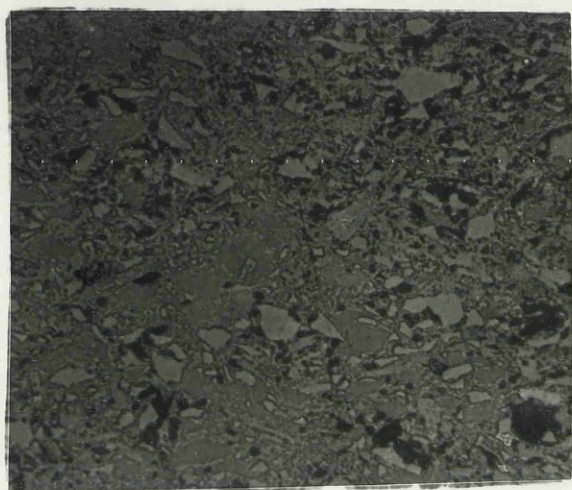
Porcelana AM. 1.200°C - 2 hrs. (220 x)



Porcelana AM. 1.250°C - 2 hrs. (220 x)

Fig. 54

Evolución de la porosidad cerrada al aumentar la temperatura en la porcelana AM.



Pasta AM 1200°C 2 h. 180 x



Pasta CM 1200°C 2 h. 180 x



Pasta HM 1300°C 2 h. 180 x



Pasta IM 1300°C 2 h. 180 x

Fig. 55

Visión microscópica de las porcelanas AM, CM, HM e IM cocidas a las temperaturas que se indican.

AM, CM, HM e IM, conviene recordar que en este último caso el componente arcilloso es más complejo, y que en las porcelanas HM e IM se ha disminuido en un 5% el componente arcilloso y se ha incrementado la sílice en igual cantidad. Además hay que tener en cuenta otro rasgo diferencial. Las probetas de las pastas A, C, H e I han sido moldeadas por prensado en semiseco, mientras que las de las pastas AM, CM, HM e IM han sido moldeadas por extrusión en plástico, con mayores contenidos en agua de amasado, y sin aplicar vacío, lo cual supone, además, que la masa plástica contiene una cierta cantidad de aire ocluido en forma de pequeñísimas burbujas. La razón para haber utilizado dos modos distintos de moldeo hay que buscarla en el peculiar comportamiento de ambos grupos de pastas.

Las pastas moldeadas en plástico, al secarse, tienden a producir texturas más abiertas que las moldeadas por prensado en semiseco. Ello significa que la sinterización ha de ir acompañada por unas contracciones mayores. La comparación de las tablas 28 y 37 pone suficientemente claro este comportamiento.

Al producirse la sinterización de la porcelana hasta porosidad abierta prácticamente cero, no se igualan las texturas de ambos tipos de pastas, sino que aquellas que han sido moldeadas por extrusión sin vacío tienden a conservar una textura menos densa por oclusión de numerosos poros residuales que se eliminan con enorme dificultad. En las condiciones prácticas de la cocción cerámica puede asegurarse que esos poros no se eliminan, y quedan incorporados definitivamente a la textura de la porcelana. Las Tablas 30 y 39 muestran los pesos específicos aparentes de las porcelanas de uno y otro grupo. Los menores pesos específicos de las porcelanas del segundo grupo son bien evidentes.

En general, y en igualdad de condiciones, las porcelanas tienden a aumentar su resistencia mecánica al aumentar el contenido en arcilla plástica a expensas del caolín. Por el contrario, las porcelanas tienden a disminuir su resistencia mecánica cuando se utili-

zan métodos de moldeo que conducen a texturas menos densas. En el presente caso nos encontramos ante dos tendencias contrapuestas cuando analizamos los resultados de la resistencia a la flexión. En las porcelanas AM y CM se ha producido un descenso y en las HM e IM un aumento (Tablas 27 y 36)

La experiencia de los ceramistas prácticos enseña que, cuando se prepara y se moldeo la masa plástica mediante extrusión a vacío, se producen resistencias a flexión en las porcelanas cocidas que son aproximadamente un 20% superiores a las que se obtienen cuando no se utiliza vacío durante la extrusión.

La porcelanas AM, CM, HM e IM, aún estando moldeadas sin vacío, poseen unas resistencias a la flexión muy elevadas en comparación con las porcelanas normales utilizadas para la fabricación de aisladores eléctricos. Es de esperar que tratadas a vacío en condiciones habituales de fabricación muestren resistencias mecánicas aún muy superiores.

La destacada resistencia mecánica de la porcelana IM puede asociarse en cierto modo al elevado contenido en cristobalita de la misma (Tablas 42-1 y 42-2). En las restantes porcelanas estudiadas el contenido en cristobalita es también alto, pero más moderado.

En las mencionadas Tablas y en las figs. 50 a 53 se aprecia que al subir la temperatura, el contenido en cristobalita crece en la pasta AM hasta 1.230°C y luego desciende ligeramente; en la pasta CM se mantiene prácticamente constante, con un ligero aumento a 1.230°C ; en la pasta HM crece ligeramente al pasar de 1.250° a 1.280°C , y luego se mantiene prácticamente constante; y en la pasta IM, la tendencia creciente se mantiene hasta los 1.320°C , en que empieza a disminuir. El cuarzo muestra en todas las pastas una tendencia a disolverse y transformarse al ir aumentando la temperatura. La mullita suele estar ya formada casi en su totalidad a las temperaturas más bajas ensayadas y a medida que se eleva la temperatura tiende a aumentar el tamaño y la perfección de sus cristales.

T A B L A 42 - 1

ESTIMACION SEMICUANTITATIVA DE LOS CONTENIDOS EN CUARZO, CRISTOBALITA Y MULLITA DE LAS PORCELANAS AM Y CM, COCIDAS A LAS TEMPERATURAS QUE SE INDICAN

Composiciones de porcelana	1200°C			1230°C			1250°C		
	Cuarzo (%)	Cristobalita (%)	Mullita (%)	Cuarzo (%)	Cristobalita (%)	Mullita (%)	Cuarzo (%)	Cristobalita (%)	Mullita (%)
AM	20-25	4 - 8	15-20	14-18	10 - 14	17-23	12-16	7 - 11	18-24
CM	20-25	4 - 8	15-20	14-18	5 - 9	17-23	12-16	4 - 8	18-24

T A B L A 42 - 2

ESTIMACION SEMICUANTITATIVA DE LOS CONTENIDOS EN CUARZO, CRISTOBALITA Y MULLITA DE LAS PORCELANAS HM E IM, COCIDAS A LAS TEMPERATURAS QUE SE INDICAN

Composiciones de porcelana	1250°C			1280°C			1300°C			1320°C			1350°C		
	Cuarzo %	Cristobalita %	Mullita %	Cuarzo %	Cristobalita %	Mullita %	Cuarzo %	Cristobalita %	Mullita %	Cuarzo %	Cristobalita %	Mullita %	Cuarzo %	Cristobalita %	Mullita %
HM	20-25	6-12	15-20	18-23	7-13	15-20	18-23	7-13	15-20	10-14	7-13	15-20	8-12	7-13	15-20
IM	18-23	10-15	15-20	15-20	13-19	15-20	14-18	15-22	15-20	14-18	15-22	15-20	12-16	14-19	15-20

T A B L A 43 - 1

PROPIEDADES FISICAS DE LAS PORCELANAS AM Y CM COCIDAS A 1.200°
1.230° Y 1.250°C DURANTE 2 HORAS

Porcelanas	AM			CM		
Temperatura de cocción	1200°C	1230°C	1250°C	1200°C	1230°C	1250°C
Contracción durante la cocción (%)	14	14	12	13	14	14
Deformación durante la cocción(mm)	2,0	2,5	4,5	1,5	1,5	2,5
Resistencia a la flexión (Kg/cm ²)	1150	1200	1170	1130	1130	1120
Capacidad de absorción de agua (%)	0,06	0,08	0,09	0,40	0,05	0,05
Peso específico aparente (gr/cm ³)	2,42	2,42	2,39	2,40	2,42	2,41
Coefficiente de dilatación lineal entre 20° y 600°C (x 10 ⁻⁶)	7,5	7,2	6,5	6,9	7,0	6,4

T A B L A 43 - 2

PROPIEDADES FISICAS DE LAS PORCELANAS AM Y CM COCIDAS A 1250°C, 1280°C, 1300°C, 1320°C Y 1350°C DURANTE 2 HORAS

Porcelanas	HM					IM				
Temperatura de cocción	1250°C	1280°C	1300°C	1320°C	1350°C	1250°C	1280°C	1300°C	1320°C	1350°C
Contracción durante la cocción (%)	11	12	13	11	--	12	14	14	14	14
Deformación durante la cocción (mm)	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	1,0	1,0	1,5	2,0	3,0
Resistencia a la flexión (Kp/cm ²)	900	1080	1100	1000	--	930	1120	1360	1210	1180
Capacidad de absorción de agua (%)	0,50	0,09	0,02	0,05	0,09	1,92	0,08	0,02	0,08	0,10
Peso específico aparente (gr/cm ³)	2,35	2,37	2,36	2,31	2,27	2,33	2,37	2,43	2,40	2,36
Coefficiente de dilatación lineal entre 20 y 600°C (x 10 ⁻⁶)	7,9	7,2	7,5	6,3	7,9	7,3	7,0	7,5	7,6	7,7

A las porcelanas de este tipo que han de ser usadas para fabricar aisladores eléctricos para alta tensión se les exige una resistividad específica a temperatura ambiente comprendida entre 10^{12} y 10^{14} ohmios.cm. También se requiere que su temperatura T_e , a la cual se alcanza una resistividad específica de 10^6 ohmios.cm., esté comprendida entre 200° y 500°C .

Los datos experimentales presentados en las figs. 48 y 49 muestran que las porcelanas estudiadas emplen perfectamente estos requisitos. Las resistividades varían entre los valores $2,4 \times 10^{13}$ ohmios.cm., de la porcelana HM, y $4,5 \times 10^{13}$ ohmios.cm. de la porcelana IM.

El requisito de 200°C como valor mínimo de T_e también es rebasado ampliamente por las cuatro porcelanas. Los valores de T_e varían entre 364°C para la porcelana IM, y 423°C para la porcelana CM.

Puede, con razón, decirse que la resistividad de estas porcelanas y su variación con la temperatura cumplen holgadamente los requisitos exigidos para ser usadas en la fabricación de aisladores para alta tensión. A este comportamiento eléctrico favorable hay que añadir una resistencia a la flexión que sobrepasa con mucho los valores habituales de las porcelanas de este tipo que se fabrican en la actualidad.

La evaluación del conjunto de propiedades de las porcelanas obtenidas permite afirmar que el granito purificado, no sólo puede sustituir en condiciones de paridad a otros componentes de las porcelanas, sino a temperaturas moderadas o bajas.

14.7.-Influencia de la razón $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ de los fundidos feldespáticos sobre la transformación cuarzo ---> cristobalita

Los trabajos de Yamamoto (101), Naito, Yamamoto, Nishimura y Kato (102) y Hamano (103) sobre las propiedades, especialmente mecánicas, de las porcelanas cristobalíticas, han contribuido a despertar interés sobre la formación de cristobalita a expensas del cuarzo durante la cocción de las porcelanas triaxiales. Así, por ejemplo, Schüller (99) ha estudiado la formación de cristobalita en las porcelanas

triaxiales y ha observado la influencia que sobre este proceso tiene la presencia de mineralizadores, la granulometría del cuarzo y la temperatura de cocción. Lundin (95), por otra parte, ha revisado los factores condicionantes de la microestructura de la porcelana, y ha discutido la disolución del cuarzo y la formación de cristobalita en composiciones triaxiales de porcelana situadas dentro del campo primario de la mullita en el diagrama ternario $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$.

La transformación en cristobalita del cuarzo contenido en las porcelanas tiene lugar en presencia de una fase vítrea feldespática, y es de preveer que la composición química de dicha fase ejerza alguna influencia sobre la transformación. Sobre este aspecto, de indudable significación tecnológica, no parece haber información experimental alguna, y por ello, se ha creído oportuno realizar unos sencillos ensayos con el fin de confirmar tal hipótesis. En la composición de los feldespatos utilizados en cerámica, el factor más variable es la razón $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ y, por tanto, cualquier efecto relacionado con la variabilidad de composición debe referirse a esta razón.

La experimentación propia que a continuación se describe ha estado basada sobre un feldespato sódico comercial, de razón $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ igual a 0,18, otro potásico, de razón igual a 3,60, y la fracción de 0,50 a 0,10 mm. del granito fino purificado, que posee una razón igual a 1,30. En la Tabla 44 se presentan los análisis químicos de estos dos feldespatos y del granito purificado.

Como la suma de óxidos alcalinos de los tres materiales es muy diferente (14,80%, 11,12% y 7,95%), se ha añadido a cada uno de ellos la cantidad necesaria de cuarzo para hacer disminuir la suma de alcalis hasta un valor común del 4%. Con ello se obtienen mezclas equiparables de feldespato y cuarzo, que se diferencian entre sí, de modo especial, por su razón $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$. En la Tabla 45 se presentan las composiciones en óxidos calculadas para cada una de las tres mezclas que, abreviadamente, se han denominado F 3,60, F 1,30 y F 0,18, en atención a sus razones $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$.

T A B L A 44

ANALISIS QUIMICO DE LOS FELDESPATOS SODICO Y POTASICO Y DE LA FRAC-
CION DE 0,50 a 0,10 mm. DEL GRANITO F PURIFICADO MAGNETICAMENTE

	Feldespatos potásico (%)	Feldespatos sódico (%)	Granito purificado (%)
Pérdida por calcificación a 1100°C	0,35	0,45	0,33
SiO ₂	65,30	65,38	77,90
Fe ₂ O ₃	0,03	0,25	0,14
TiO ₂	---	---	---
Al ₂ O ₃	19,20	20,49	12,19
CaO	0,12	1,39	0,87
MgO	---	0,47	0,02
Na ₂ O	3,20	9,45	3,45
K ₂ O	11,60	1,67	4,50
TOTAL	99,80	99,55	99,40
Na ₂ O + K ₂ O	14,80	11,12	7,95
K ₂ O/Na ₂ O	3,60	0,18	1,30

T A B L A 45

COMPOSICION EN OXIDOS DE LAS MEZCLAS DE FELDESPATO POTASICO GRANITO PURIFICADO Y FELDESPATO SODICO CON CUARZO, PARA UN CONTENIDO TOTAL EN ALCALIS DEL 4%.

	F 3,60 (%)	F 1,30 (%)	F 0,18 (%)
SiO_2	90,62	88,95	87,55
Fe_2O_3	0,01	0,07	0,09
TiO_2	---	---	---
Al_2O_3	5,19	6,10	7,37
CaO	0,03	0,44	0,50
MgO	---	0,01	0,17
Na_2O	0,87	1,74	3,40
K_2O	3,13	2,26	0,60
TOTAL	99,85	99,57	99,68
$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	4,00	4,00	4,00
$\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$	3,60	1,30	0,18

Estas mezclas, obtenidas con materiales de tamaño de grano inferior a 60 micras, han sido homogeneizadas en húmedo en molino de bolas, y posteriormente han sido desecadas en estufa a 105°C . De cada una de las tres mezclas se ha prensado un cierto número de pastillas de 0,8 cm. de diámetro y 1 cm. de altura, que después han sido cocidas en horno eléctrico a 1.200°C , 1.250°C y 1.300°C durante tiempos fijos de 16 horas. Una vez cocidas, las pastillas han sido molidas hasta tamaños inferiores a 30 micras, y en el polvo así obtenido se ha determinado la cantidad de cristobalita formada, mediante análisis cuantitativo de difracción de rayos X, realizado con patrón externo.

En la fig. 56 se representa la cantidad de cristobalita formada durante la cocción, en función de la temperatura, para las tres razones $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ ensayadas (3,60, 1,30 y 0,18). Como puede verse, la cantidad de cristobalita formada, a tiempo constante de calentamiento, crece con la temperatura en los tres casos.

En la fig. 57 se muestra la variación de la cantidad de cristobalita formada en función de la razón $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$, para las tres temperaturas ensayadas (1.200°C , 1.250°C y 1.300°C). Según los datos recogidos en esta figura, parece existir una mayor tendencia a formar cristobalita en presencia de feldespatos que poseen razones $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ intermedias, próximas a 1,30, que es la propia del granito fino. La menor cantidad de cristobalita formada corresponde a la mezcla que contiene el feldespato más potásico.

Aunque no se han hecho determinaciones cuantitativas de cuarzo residual en las mezclas después de las cocciones, puede apreciarse una disminución de la intensidad de los picos de difracción de rayos X al aumentar la temperatura. Existe, pues, una concordancia entre cuarzo consumido y cristobalita formada.

A la vista de los resultados obtenidos puede afirmarse que la formación de cristobalita a partir de cuarzo en presencia de fundidos feldespáticos depende de la razón $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ que posea el feldespato, observándose un máximo de formación de cristobalita para una razón $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ próxima a 1,30, que coincide con la del granito empleado. También se ha observado una transformación más activa a temperaturas crecientes.

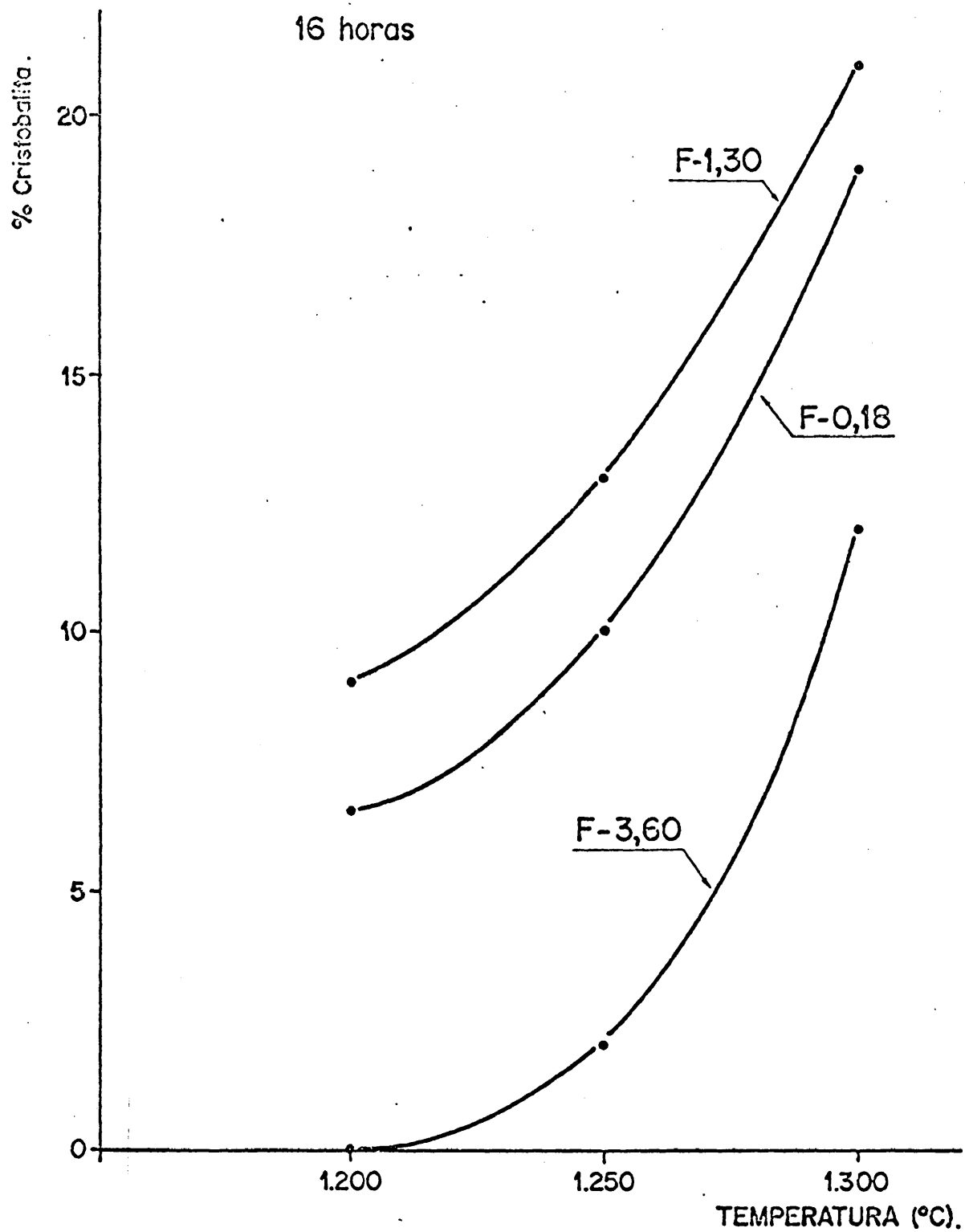


Fig. 56.-Formación de cristobalita a expensas del cuarzo, a temperaturas crecientes, en presencia de feldespatos de distinta razón K_2O/Na_2O .

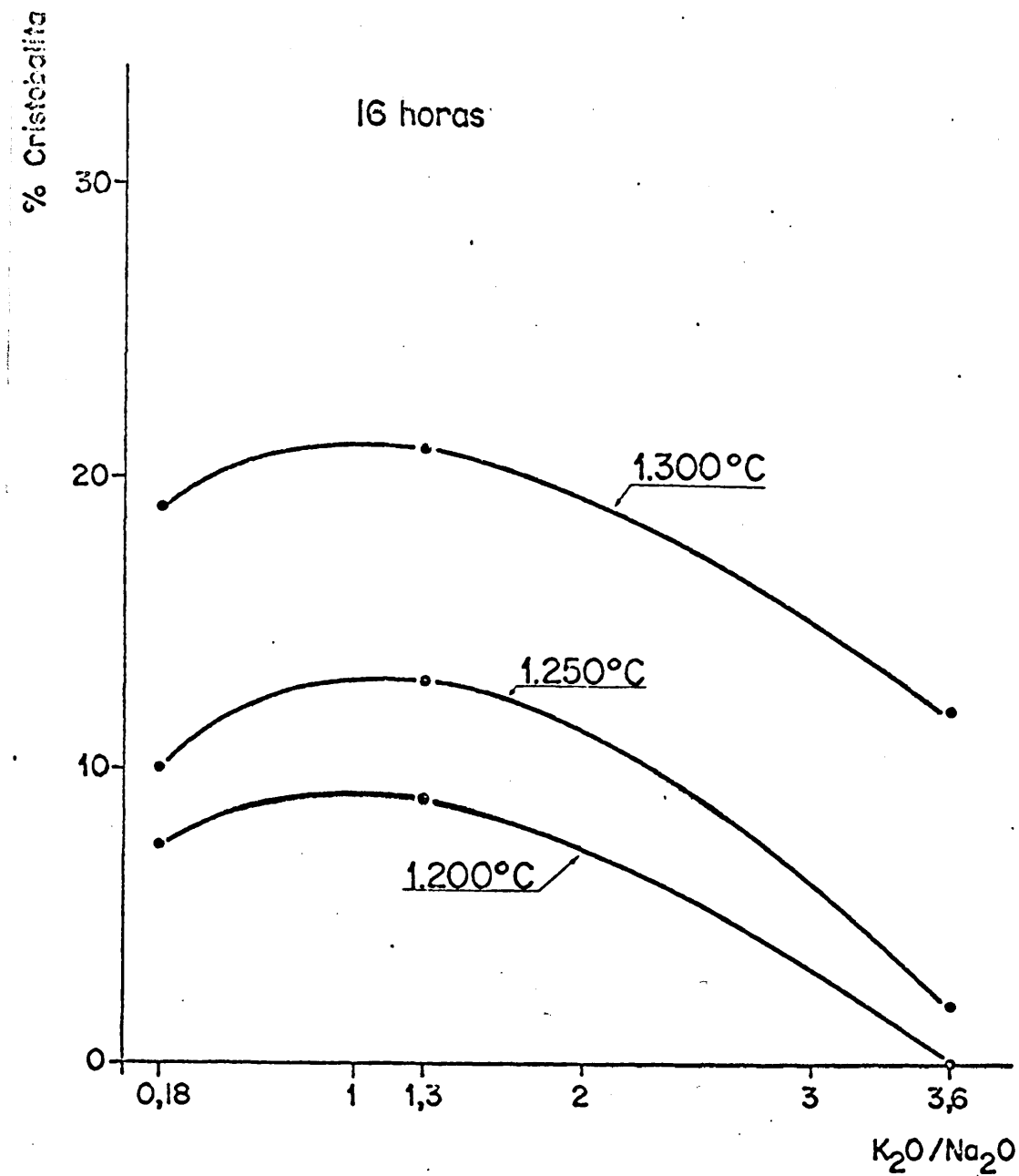


Fig. 57.-Formación de cristobalita a expensas del cuarzo, en función de la razón K_2O/Na_2O del feldespato presente en la mezcla.

Como ya se ha visto anteriormente, las elevadas resistencias mecánicas obtenidas en algunas de las porcelanas estudiadas coincide con una formación más abundante de cristobalita, y ésta, a su vez, parece formarse con mayor facilidad en presencia de un feldespato de razón K_2O/Na_2O de valor intermedio, como es el caso del granito empleado en su formulación.



Jarras de pasta de porcelana I,
cocodas a 1300°C durante dos horas

15.-GRANITO PURIFICADO COMO MATERIA PRIMA PARA LA FABRICACION DE VIDRIO

15.1.-Introducción

El empleo del granito como ingrediente en las formulaciones de vidrio tiene sentido por su aporte de feldespatos y por tanto de alúmina. Como es natural, junto con la alúmina los feldespatos aportan alcalis, algo de óxido de calcio, sílice combinada y otros varios componentes minoritarios. Los feldespatos son, pues, componentes importantes de las mezclas vitrificables, y el granito los aporta en cantidades de aproximadamente un 60%, junto con otro componente esencial para el vidrio, como es la sílice, en forma de cuarzo libre.

Para que una composición de vidrio tenga interés comercial, ha de ser económica en si misma, ha de permitir una fabricación económica de los productos, y ha de dar lugar a un vidrio, sin defectos, que posea unas adecuadas propiedades físicas y una buena durabilidad química.

Es bien sabido que la sílice pura da lugar, por sí sola, al vidrio comercial más sencillo y que, al mismo tiempo, posee un magnifico conjunto de propiedades deseables, tales como alta resistencia al ataque químico, relativa dificultad para devitrificar, bajo coeficiente de dilatación, etc., pero desgraciadamente este vidrio es muy difícil de fabricar. La razón de esta dificultad es que la sílice tiene un punto de fusión muy alto, y el fundido posee una elevada viscosidad, que dificulta la eliminación de las burbujas. Además el rápido aumento de la viscosidad que se produce al enfriarlo hace difícil su moldeo.

Para disminuir la temperatura de fusión y para producir un fundido más moldeable se añade un fundente a la sílice. El fundente más eficaz y económico de la sílice es la sosa, y por ello es muy frecuente la participación de esta sustancia en las composiciones de vidrio.

El aspecto desfavorable de esta adición es que los vidrios resultantes carecen de durabilidad química y se disuelven en el agua, por lo cual hay que añadir cal con el fin de aumentar dicha durabilidad química. Desgraciadamente, a medida que aumenta el contenido en cal, el vidrio muestra mayor tendencia a devitrificar, y ello obliga a añadir un óxido, tal como la alúmina, capaz de estabilizar el vidrio. Esta es, en resumen, la pequeña historia de los vidrios sodo-cálcicos, que son los que en mayor tonelaje produce la industria vidriera.

El empleo de los feldespatos en las composiciones de vidrio está justificada por su aporte de alúmina, que actúa disminuyendo la tendencia a devitrificar del vidrio y aumentando su durabilidad química. Por otra parte, contribuye a la acción fundente y entra fácilmente en reacción con la sílice libre presente en la composición.

Los aspectos químicos del feldespato que más interesan a la industria vidriera son: 1) Contenido en Al_2O_3 ; 2) Contenido en Fe_2O_3 3) Suma $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ y 4) Razón $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$.

En general, la introducción de feldespato en las composiciones de vidrios comerciales produce los siguientes efectos: 1) Mejorar las propiedades mecánicas superficiales; 2) Mejorar la resistencia a la flexión; 3) Mejorar la resistencia al impacto; 4) Mejorar la resistencia al choque térmico; 5) Mejorar la durabilidad química y 6) Disminuir la tendencia a la devitrificación.

Es muy frecuente que las composiciones de vidrio contengan de 1% a 3% de Al_2O_3 , aunque en algunos casos se alcanzan valores de 7 - 8%.

15.2.-Fabricación de vidrios experimentales con granito purificado

15.2.1.-Materia prima empleada

Como materia prima fundamental para obtener unos vidrios experimentales, se ha empleado la fracción granulométrica comprendida entre 0,35 mm. y 0,23 mm. de granito F, procedente de una operación semi-industrial de molienda, tamizado y purificación. Esta fracción

tiene la siguiente composición química: 78,23% SiO_2 ; 0,23% Fe_2O_3 ; 11,75% Al_2O_3 ; 0,90% CaO ; 0,03% MgO ; 3,23% Na_2O ; 4,70% K_2O ; 0,34% de pérdida por calcinación; 7,93% $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ y 1,45 de razón gravimétrica $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$.

Esta composición corresponde al producto obtenido en un tratamiento del granito en gran escala, y por tanto, aunque las condiciones de los procesos son aún susceptibles de refinarse, dicha composición brinda una imagen bastante real de lo que cabría esperar en un futura explotación industrial de esta roca.

15.2.2.-Fabricación de cuatro vidrios seleccionados

En un horno de crisol, con capacidad para 50 Kg. de mezcla vitrificable, se han fundido cuatro vidrios experimentales de alto contenido en alúmina (8,52% - 9,08% Al_2O_3). En la Tabla 46 se presentan las composiciones de las mezclas vitrificables empleadas y los análisis químicos de los vidrios obtenidos.

Las condiciones de trabajo han sido las siguientes: Fusión en un crisol cerrado a una temperatura de horno de 1.460°C . La temperatura del crisol al término de la operación de fusión era de 1380°C . La totalidad de la operación de fusión ha durado entre 12 y 15 horas. De los cuatro vidrios fundidos se han moldeado frasquitos por técnicas manuales (fig. 58). Además, del vidrio nº 4 se han estirado varillas. Todas las muestras, después de moldeadas, han sido recocidas a 580°C durante 2 horas, y enfriadas a una velocidad de $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

El vidrio nº 1 ha sido fabricado con una mezcla de composición muy simple (granito y carbonatos de sodio, calcio y bario) sin añadir agentes oxidantes y afinantes. Este vidrio posee un ligero tinte verde azulado, debido a la presencia de iones ferrosos, y contiene un gran número de pequeñas burbujas.

El vidrio nº 2 tiene básicamente, la misma composición que el vidrio nº 1, con la diferencia de que se ha añadido Sb_2O_3 y NaNO_3 como afinante y oxidante respectivamente. En este vidrio, el color se ha debilitado apreciablemente y el tinte ha virado hacia el amarillo, debido a la presencia de iones férrico.

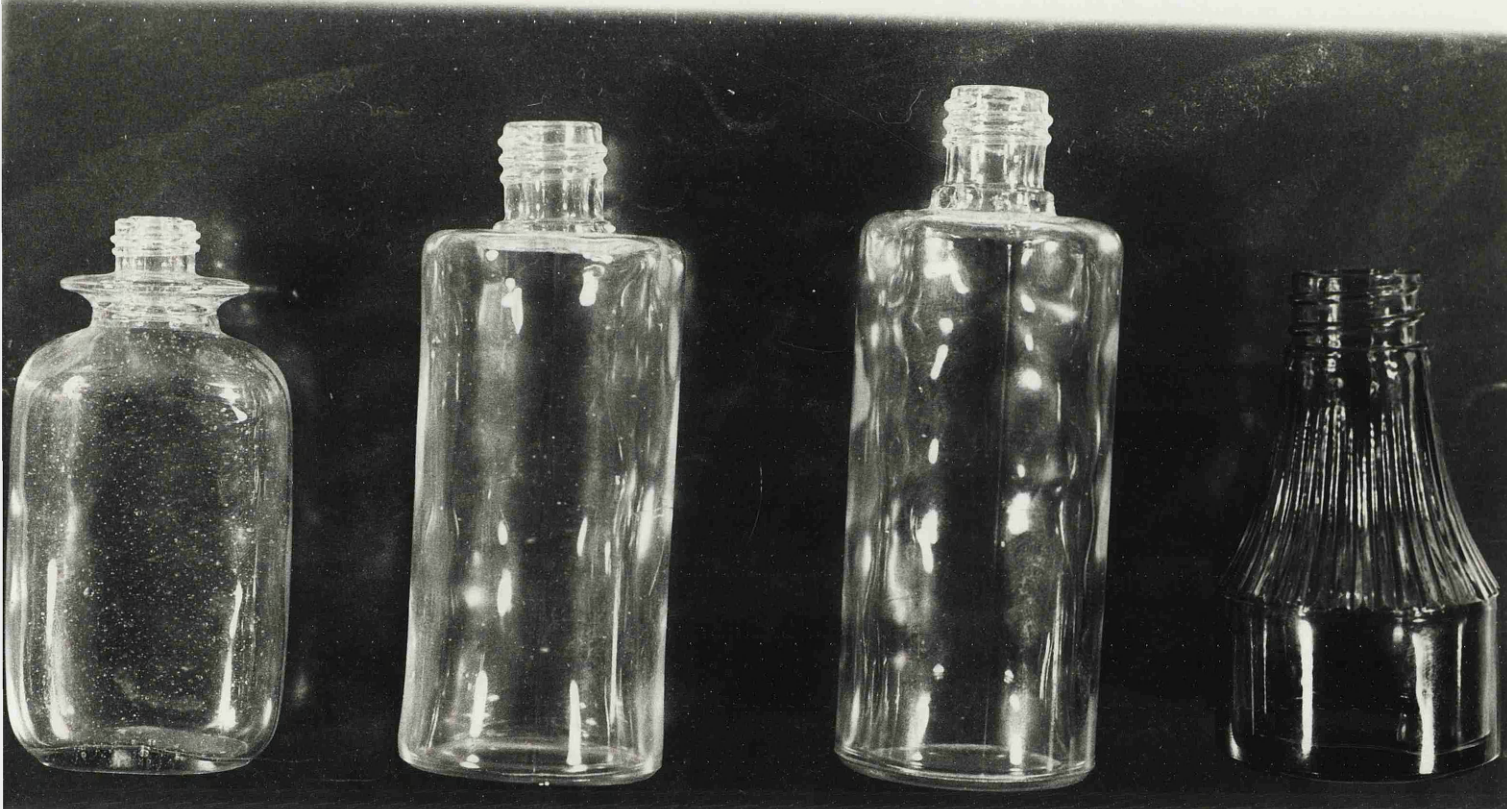


Fig. 58.- Vidrios experimentales fabricados utilizando granito purificado como materia prima mayoritaria.

T A B L A 46

COMPOSICION DE LA MEZCLA VITRIFICABLE Y ANALISIS QUIMICO DE
CUATRO VIDRIOS EXPERIMENTALES.

COMPOSICION DE LA MEZCLA VITRIFICABLE (PESO %)

Vidrio nº	1	2	3	4
Granito	62,50	61,46	57,72	66,08
Na ₂ CO ₃	21,88	21,51	14,43	18,17
CaCO ₃	12,50	12,30	17,32	11,01
BaCO ₃	3,12	3,07	5,78	2,75
NaNO ₃	--	1,54	1,73	1,38
ZnO	--	--	2,88	--
CuO	--	--	--	0,08
Sb ₂ O ₃	--	0,12	0,14	0,11
As ₂ O ₃	--	--	--	0,14
K ₂ Cr ₂ O ₇	--	--	--	0,28

ANALISIS QUIMICO

Vidrio nº	1	2	3	4
SiO ₂	58,34	57,80	54,97	59,75
Fe ₂ O ₃	0,18	0,20	0,18	0,19
TiO ₂	Indicios	Indicios	Indicios	Indicios
Al ₂ O ₃	8,57	8,82	8,52	9,08
MgO	0,05	0,05	0,05	0,05
CaO	8,80	8,00	11,00	7,96
BaO	2,60	2,20	5,30	1,74
ZnO	--	--	2,08	--
CuO	--	--	--	0,11
Na ₂ O	17,19	19,38	15,03	17,00
K ₂ O	3,23	3,18	2,95	3,26
Cr ₂ O ₃	--	--	--	0,14
Sb ₂ O ₃	--	0,08	0,15	0,10
As ₂ O ₃	--	--	--	0,16
Pérd.calcinación	0,29	0,28	0,21	0,23
TOTAL	99,25	99,99	100,44	99,77

El afinado ha sido mucho más perfecto, aunque aún se observan algunas burbujas de tamaño muy pequeño.

El vidrio nº 3 es un vidrio diferente, en el cual se han modificado algo las proporciones de los componentes mayoritarios, se ha incorporado ZnO , y las sustancias Sb_2O_3 y NaNO_3 siguen estando presentes, pero en cantidades ligeramente superiores. A simple vista, este vidrio resulta muy parecido al nº 2, en cuanto al color, pero parece contener menor número de burbujas.

El vidrio nº 4 es coloreado y su composición es análoga a la del vidrio nº 1 (Tabla 46). Además de los componentes mayoritarios contiene NaNO_3 , Sb_2O_3 , As_2O_3 , CuO y $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Este vidrio es de un espléndido color verde y está prácticamente exento de burbujas.

La trabajabilidad de estos cuatro vidrios es buena, y en ningún caso se ha observado la presencia de granos infundidos, o piedras, cuyo origen pudiera hallarse en las materias primas.

Conviene señalar que una de las causas de aparición de infundidos en los vidrios es la presencia en las materias primas de minerales pesados, difícilmente solubles en el vidrio fundido, tales como silimanita, andalucita, circón, etc.

El contenido en minerales pesados del granito F es bajo, y no parece causar problemas, al menos en los vidrios ensayados. Esta es una característica favorable de inmensa significación, ya que si la existencia de dichos minerales llegase a ser un problema para la fabricación del vidrio, se harían necesarios tratamientos adicionales de purificación del granito, tales como flotación, que comprometerían gravemente la economía de una futura explotación. Las perspectivas parecen ser buenas en este sentido, pero si algún día se proyectase la instalación de una planta de tratamiento, habría que estudiar con más detalle este aspecto, intensificando la investigación geológica y tomando como fundidos de referencia los correspondientes a los vidrios que se fuesen a fabricar.

Como ya se ha indicado, el vidrio nº 4 ha sido coloreado intencionadamente en verde. Los tres anteriores, sin embargo, han sido formulados como incoloros, aunque en ninguno de ellos se ha incorporado agente decolorante alguno. La razón para no incorporar deco-

lorantes ha sido el explicito deseo de conocer cual es el color "natural" de los vidrios que pueden obtenerse utilizando granito purificado como componente fundamental. Los resultados obtenidos han demostrado, en efecto que con esta materia prima se pueden obtener vidrios razonablemente incoloros, incluso sin intervención de agentes decolorantes.

A proposito de la coloración por iones hierro de los vidrios incoloros, debemos añadir el siguiente comentario. El contenido en Al_2O_3 de muchos vidrios habituales es de 1% a 3%, y la práctica indica que el contenido en Fe_2O_3 suele guardar alguna relación con el de Al_2O_3 . Esto es debido a que, en general, el Fe_2O_3 suele entrar en el vidrio utilizando como vehiculo preferido las materias primas que aportan la alúmina, tales como feldespatos, pegmatitas, etc. ya que los cuarzos y las calizas suelen contener menores cantidades de Fe_2O_3 . Las calizas para vidriería por lo general no contienen más de 0,02% de Fe_2O_3 .

En nuestros vidrios experimentales - intencionadamente - se ha elevado muchísimo el contenido en Al_2O_3 hasta hacerlo de 8,5% - 9%. La intención ha sido, como puede adivinarse, la de permitir la incorporación de cantidades muy grandes de granito a la composición del vidrio, llegando a niveles de aproximadamente 2/3, en peso, de dicha composición (Tabla 46). De este modo, al elevar el contenido en Al_2O_3 , como secuela inevitable, hemos abierto el camino a la entrada de Fe_2O_3 .

A pesar de esta circunstancia de signo negativo - que hay que aceptar, si se quiere hacer un empleo masivo del granito - y a pesar también de no utilizar decolorantes de ningún tipo, con el simple uso del nitrato sódico, en cantidades de aproximadamente 1,5%, se logran vidrios incoloros, de la misma limpieza del vidrio plano normal o del vidrio para botellas incoloras.

Evidentemente, cuando se emplean menores cantidades de granito en la composición del vidrio, incluso ese ligero tinte que hemos mencionado anteriormente tiende a desaparecer. Un vidrio experimental de 2,60% de Al_2O_3 , obtenido en laboratorio, utilizando el mismo granito F purificado como único portador de Al_2O_3 , ha resuel-

tado ser altamente incoloro y de una limpieza extraordinaria. Su composición era la siguiente: Granito F purificado, 18,44%; arena de cuarzo, 43,69%; CaCO_3 , 10,78%; MgCO_3 , 6,96%; Na_2CO_3 , 18,06%; Na_2SO_4 , 0,33%; BaCO_3 , 1,68%.

En relación con la purificabilidad del granito para su uso en vidriería, debemos señalar un matiz específico, que la distingue del caso en que esta materia prima vaya a ser usada en cerámica.

Cuando se toman varios granitos distintos, se muelen, se tamizan, se purifican magnéticamente sus diversas fracciones granulométricas, y se analiza el óxido de hierro residual que hay en cada una de estas fracciones, se comprueba que la distribución de dicho óxido de hierro a lo largo del espectro granulométrico es distinta para cada uno de los granitos. En unos se producen variaciones más bruscas que en otros. Esta diferente purificabilidad de los granitos, referida a sus varios grupos granulométricos, está condicionada por muchos factores, entre los cuales cabe señalar el comportamiento magnético de los minerales que existen en las diversas fracciones, las distribuciones granulométricas de los minerales que integran la roca, los modos de asociación de los mismos, las peculiaridades de las fracturas que se producen durante la molienda, etc.

El fabricante de cerámica (porcelana, loza, grés, etc.) utilizaría el granito purificado, molido en su conjunto a tamaños impalpables, con lo cual las variaciones de purificación que pudieran haberse producido en unas u otras fracciones granulométricas, quedarían enmascaradas al moler finamente la totalidad. Lo que importaría en este caso sería la purificabilidad global del granito y, por supuesto, su constancia.

En la fabricación del vidrio, sin embargo, por razones que no son ahora del caso, se requieren unas granulometrías escrupulosamente seleccionadas, con lo cual cobra especial relieve la aptitud a la purificación de cada una de las fracciones de tamaños. Lo que importa aquí es la purificabilidad de la fracción granulométrica que ha de incorporarse a la mezcla vitrificable (por ejemplo, la habitual de 0,1 a 0,5 mm., con el 80% comprendida entre 0,2 y 0,4 mm.), siendo absolutamente irrelevante el comportamiento a la purificación que puedan presentar otras fracciones de tamaños. Lo ideal

sería que no existiesen diferencias apreciables de purificación en una amplia gama de tamaños de granos, para que así, ligeras modificaciones, voluntarias o involuntarias, de la granulometría del granito no afectasen sensiblemente a su contenido en Fe_2O_3 .

Los contenidos en Fe_2O_3 de los concentrados de granito F que hasta ahora se han obtenido son suficientemente bajos para permitir la aplicación directa de esta materia prima en los sectores vidrieros de mayor tonelaje de producción.

15.3.-Propiedades de los vidrios experimentales

Al describir la fabricación de estos vidrios se han hecho ya algunas observaciones en cuanto al color y al grado de afinado. Ahora, se van a exponer los resultados obtenidos en la medida de unas cuantas propiedades seleccionadas, tales como peso específico, coeficiente de dilatación lineal, temperatura de transformación, temperatura de reblandecimiento (punto de Littleton), índice de refracción y resistencia hidrolítica. Los resultados de todas estas medidas se han reunido en la Tabla 47. También se ha estudiado el comportamiento a la fusión de los vidrios nº 1, 2, 3 y 4, por microscopía de calefacción.

15.3.1.-Peso específico

Ha sido determinado mediante el método hidrostático, por inmersión en tetracloroetileno, con una precisión de $5 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$.

15.3.2.-Coeficiente de dilatación lineal

Se ha determinado siguiendo la propuesta de Norma UNE 43-702-73, que concuerda esencialmente con las Normas DIN 52328 (Enero 1961) y NF B30-103 (Mayo 1968), y utilizando un dilatómetro diferencial marca Netsch, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min .

15.3.3.-Temperatura de transformación

Ha sido determinado a partir de la curva dilatométrica, según indicaciones de la Norma DIN 52324, que define esta temperatura como el punto de intersección de las prolongaciones de los dos tramos rectos de la curva de dilatación. En la fig. 59 se presenta la curva correspondiente al vidrio nº 3 para ilustrar esta determinación.

T A B L A 47

PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS DE VIDRIOS EXPERIMENTALES

Vidrio nº	1	2	3	4
Peso específico (gr/cm ³)	2,5954	2,6052	2,6914	2,5961
Cocficiente de dilatación térmica ($\alpha_{20-400^{\circ}\text{C}}$)	114×10^{-7}	117×10^{-7}	105×10^{-7}	108×10^{-7}
Temperatura de transfor- mación (°C)	550	538	560	515
Temperatura de reblandeci- miento (Punto de Littleton) (°C)	686	677	703	688
Resistencia hidrolítica del vidrio en grano a 98°C(ml. 0,01 N HCl)(Según Normas DIN-12111; ISO-R 719)	1,11	1,85	0,42	1,88
Clase hidrolítica (Según Norma DIN-12111)	4	4	3	4
Indice de refracción (n_D a 25°C)	1,5290	1,5430	1,5300	1,5280

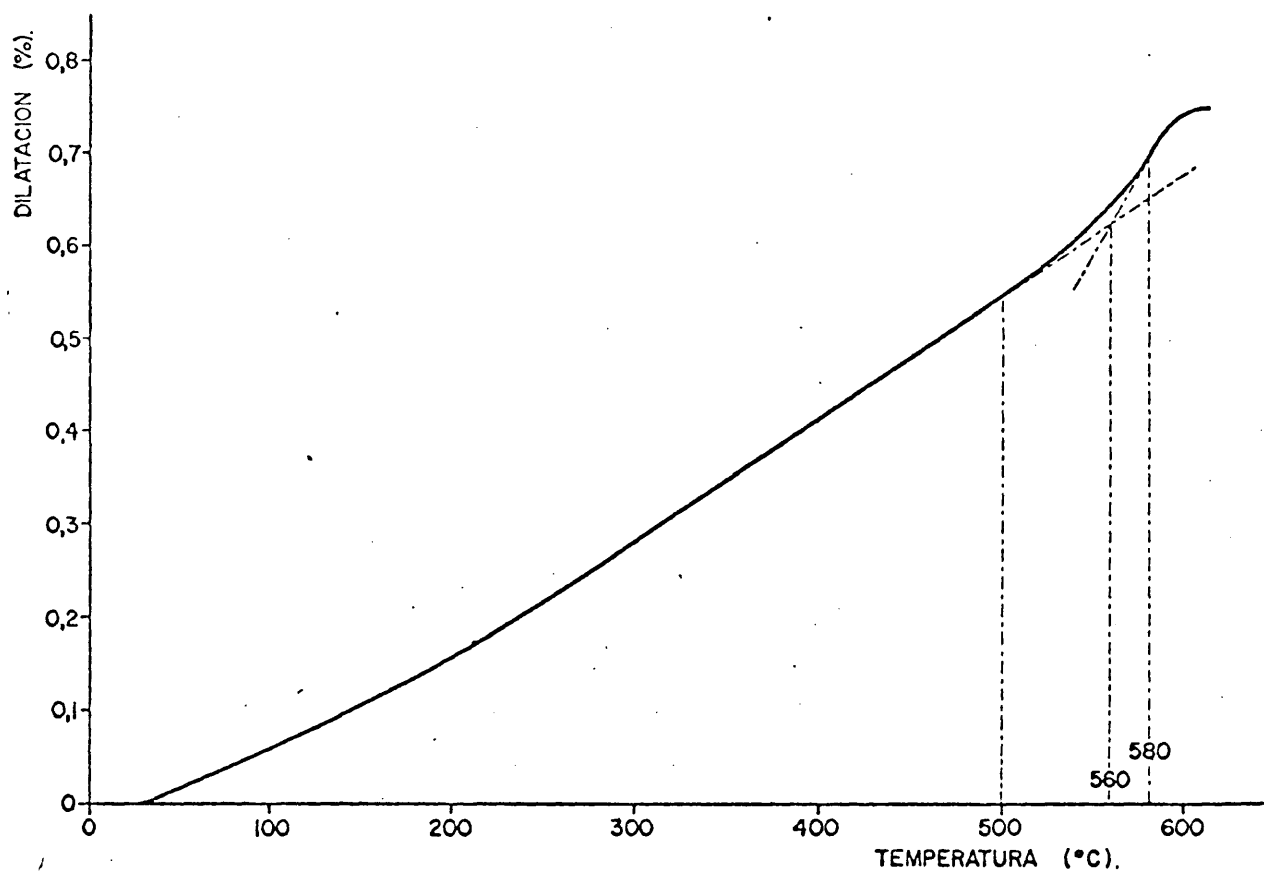


Fig. 59.-Curva de dilatación del vidrio nº 3 en la que se aprecia la temperatura de transformación.

A esta temperatura de transformación corresponde una viscosidad de 10^{13} poises.

15.3.4.-Temperatura de reblandecimiento

La temperatura de reblandecimiento (punto de Littleton) ha sido determinada según la propuesta de Norma UNE 43-701-73, que concuerda esencialmente con las Normas ASTM C338-57 y NF B30-102. La definición normalizada es la siguiente: "La temperatura de reblandecimiento se define como aquella a la cual una probeta filiforme de vidrio, de 0,50 a 0,70 mm. de diámetro y 230 mm. de longitud, experimenta bajo su propio peso un alargamiento de 1mm. por minuto cuando, suspendida verticalmente, se calienta en una zona de 10 cm. de su parte superior, en un horno de características específicas, a una velocidad aproximada de 5°C por minuto. A un vidrio de densidad $2,5 \text{ g/cm}^3$ le corresponde a esta temperatura una viscosidad de $10^{7,6}$ poises". En la mencionada Norma se incluyen el esquema y la descripción del horno, y se dan las necesarias instrucciones para calcular los resultados.

15.3.5.-Índice de refracción

Se ha determinado por medio de un refractómetro de Abbé utilizando como fuente de iluminación luz amarilla de sodio.

15.3.6.-Resistencia hidrolítica

Ha sido determinada siguiendo la propuesta de Norma UNE 43-708-74 que concuerda con las Normas ISO R719 y DIN 12111. Según esta Norma se utiliza grano de vidrio de 0,32 a 0,50 mm., y la lixiviación se hace en agua destilada o desionizada, de unas características especificadas, calentada en baño maría a $98 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ durante una hora. Los resultados se expresan en ml. de ácido clorhídrico 0,01 N necesarios para valorar el álcali extraído por lixiviación de un gramo de polvo de vidrio. También pueden expresarse en álcali extraído calculado como microgramos de óxido de sodio.

La clase hidrolítica se evalúa a partir de los ml. de ácido clorhídrico consumido en la valoración, utilizando los intervalos de valores que a las diversas clases hidrolíticas asigna la Norma DIN 12111.

15.3.7.-Comportamiento a la fusión

Las variaciones de tamaño y forma que se producen al calentar probetas moldeadas por prensado de polvo de vidrio han sido observadas por microscopía de calefacción.

En la fig. 60 se exponen los trazos de las siluetas fotografias a varias temperaturas, de probetas correspondientes a los vidrios n°s 1, 2 y 3. Los ensayos han sido realizados con un microscopio de calefacción marca Leitz, con una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Las temperaturas requeridas para alcanzar la forma de semiesfera han sido 920°C , 870°C , 1030°C y 910°C respectivamente, para los vidrios n°s 1, 2, 3 y 4. La viscosidad en este estado, aunque no está claramente definida, puede considerarse como de $10^{4,25}$ poises.

15.4.-Comentarios acerca de las propiedades

Los vidrios n°s 1, 2 y 4 tienen muchas analogías entre sí. El vidrio n° 3, que es más pobre en sílice y en óxidos alcalinos, que tiene mayor cantidad de óxidos alcalino-térreos, y que posee óxido de cinc, muestra un aumento del peso específico, de la temperatura de reblandecimiento y de la resistencia hidrolítica, y un descenso del coeficiente de dilatación térmica.

En general, los coeficientes de dilatación de estos vidrios son algo altos, comparados, por ejemplo con los vidrios plano y de botella, que suelen tener coeficientes de 82×10^{-7} y 89×10^{-7} , respectivamente.

Como era de esperar, se han hallado buenas correlaciones entre las temperaturas de transformación, de reblandecimiento y de formación de semiesfera en los vidrios n°s 1, 2, 3 y 4.

15.5.-Decoloración de vidrios experimentales fabricados con granito purificado

Con el fin de observar la acción decolorante de determinadas sustancias sobre vidrios fabricados con gran proporción de granito purificado, se ha preparado un vidrio base, denominado vidrio A, tres vidrios más, derivados por adición al vidrio base de cantida-

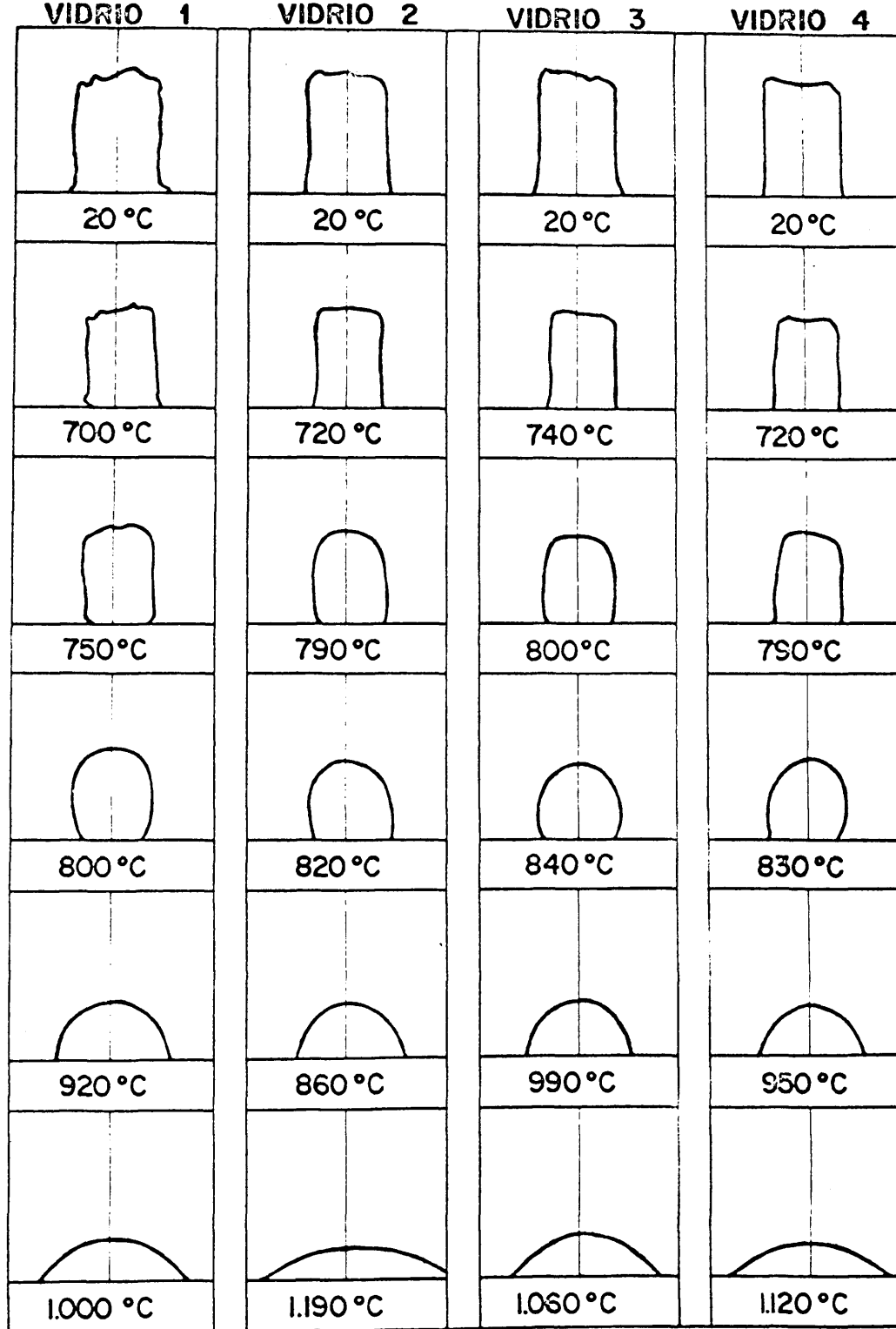


Fig. 60.-Microscopía de calefacción. Siluetas de los vidrios calentados a distintas temperaturas.

des crecientes de óxido de cerio y óxido de neodimio (vidrios B, C y D), y un último vidrio, denominado E, al cual se ha incorporado MnO_4K , junto con los óxidos CeO_2 y Nd_2O_3 .

El Nd_2O_3 , al entrar en muy pequeña proporción, se ha añadido diluido en granito, en la proporción: 10% Nd_2O_3 + 90% granito.

El vidrio base es muy simple, y está constituido únicamente por granito purificado, como componente mayoritario, Carbonato de sodio, carbonato de calcio y nitrato sódico.

La fusión se ha realizado en crisoles de 50 Kg., en las mismas condiciones descritas anteriormente.

La composición en materias primas de los cinco vidrios mencionados se presentan en la Tabla 48.

Para poner de manifiesto la acción decolorante de los mencionados aditivos se han obtenido los espectros de absorción entre 350 nm. y 1.200 nm. con un espectrógrafo Beckman DK-2A sobre láminas de vidrio de 1,5 mm. de espesor.

En la fig. 61 se exponen las curvas espectrales obtenidas para cada uno de los cinco vidrios estudiados. En dichas curvas puede apreciarse que los vidrios A y B dan la banda de absorción del ión Fe^{2+} situada a 1.100 nm. y las del ión Fe^{3+} , situadas a 380 y 440 nm. Los vidrios C, D y E presentan únicamente la banda a 380 nm. del ión Fe^{3+} estando ausente la banda correspondiente al ión Fe^{2+} .

Debe señalarse que la desaparición de la banda a 1.100 nm. correspondiente al ión ferroso, por oxidación a ión férrico, no parece ir acompañada por un incremento de las intensidades de las bandas a 380 y 440 nm. correspondientes al ión férrico.

Los anteriores experimentos han demostrado que los óxidos de cerio y de neodimio ejercen también una señalada acción decolorante en los vidrios que contienen elevadas proporciones de granito.

Los vidrios A y B tienen un ligero tinte verdoso, mientras que el C y el D carecen de color y pueden considerarse dentro de la categoría que comercialmente se denomina "extraclaro". El vidrio E posee una ligerísima coloración rosácea producida por el ión manganeso.

T A B L A 48

COMPOSICION DE LA MEZCLA VITRIFICABLE (peso %)

Vidrio	A	B	C	D	E
Granito purificado	61,22	61,18	61,14	61,09	61,06
CO_3Na_2	24,49	24,47	24,46	24,44	24,42
CO_3Ca	12,25	12,24	12,23	12,22	12,21
NO_3Na	2,04	2,04	2,04	2,04	2,04
CeO_2	--	0,02	0,05	0,05	0,05
Na_2O_3	--	0,004	0,008	0,016	0,016
MnO_4K	--	--	--	--	0,06

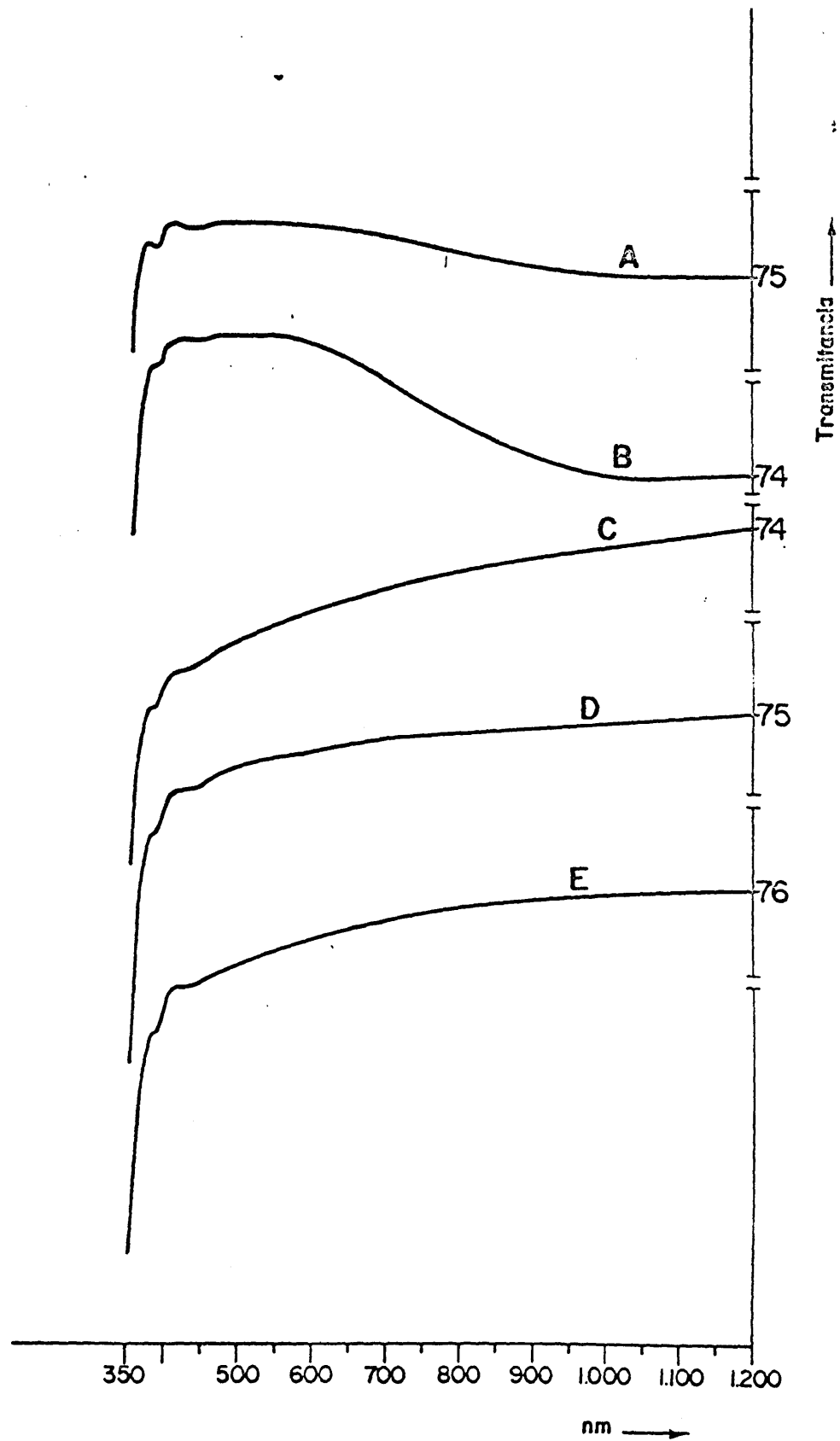


Fig. 61.-Espectros de absorción de cinco vidrios experimentales.

Aparte del enjuiciamiento del color de los miembros de esta familia de vidrios, se ha considerado oportuno estudiar las propiedades físicas y químicas de al menos uno de ellos con el fin de disponer de una imagen de su comportamiento global.

Dado que los vidrios de esta familia no difieren en su composición más que por la presencia de los compuestos decolorantes, no se ha considerado necesario estudiar las propiedades físicas y químicas de todos ellos y se han limitado los ensayos al vidrio D, que representa muy bien al tipo de vidrio extraclaro obtenido mediante una decoloración eficaz.

La composición química del vidrio D es la siguiente: Pérdida por calcinación, 0,19%; SiO_2 , 57,80%; Fe_2O_3 , 0,14%; Al_2O_3 , 7,95%; CaO , 8,12%; MgO , 0,06%; Na_2O , 21,80%; K_2O , 3,39%; CeO_2 , 0,06%; Nd_2O_3 , 0,01%. Los óxidos CeO_2 y Nd_2O_3 no se han determinado analíticamente, sino que se han calculado a partir de la composición global en óxidos de la mezcla vitrificable.

Los ensayos físicos y químicos de este vidrio D se han realizado del modo descrito anteriormente y los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 49. En la fig. 62 puede verse el comportamiento de este vidrio puesto de manifiesto por el microscopio de calefacción. En el presente caso se ha utilizado granito purificado como componente mayoritario (aproximadamente 61% en peso) y por ello, es de esperar que las propiedades de los vidrios obtenidos estén de algún modo condicionadas por los componentes que aporta dicho material. De este modo, al ser relativamente elevado el contenido en Al_2O_3 (por encima del 8%), el contenido en óxidos alcalinos también ha de serlo para lograr una adecuada fusión y trabajabilidad del vidrio, lo cual conduce a una resistencia hidrolítica baja y a un coeficiente de dilatación elevado.

La presencia de hierro en forma de ión ferroso y/o férrico, también está determinada por la cantidad de granito purificado que se incorpora a la composición.

Los vidrios obtenidos con estas elevadas proporciones de granito, si se decoloran adecuadamente, pueden ser apropiados para la fabricación de diversas clases de vidrio plano y hueco de calidad extraclara.

T A B L A 49

PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL VIDRIO D

Peso específico (gr/cm^3).....	2,5671
Coeficiente de dilatación ($\alpha_{20^\circ-400^\circ\text{C}}$) (/ $^\circ\text{C}$)...	126×10^{-7}
Temperatura de transformación ($^\circ\text{C}$).....	520
Temperatura de reblandecimiento (Punto de Littleton) ($^\circ\text{C}$).....	690
Índice de refracción (n_D a 25°C).....	1,5255
Resistencia hidrolítica del vidrio en grano a 98°C (ml. 0,01 N HCl) (Según Norma DIN-12111, 150-R719).....	5,24
Clase hidrolítica (Según Norma DIN-12111).....	5

VIDRIO D

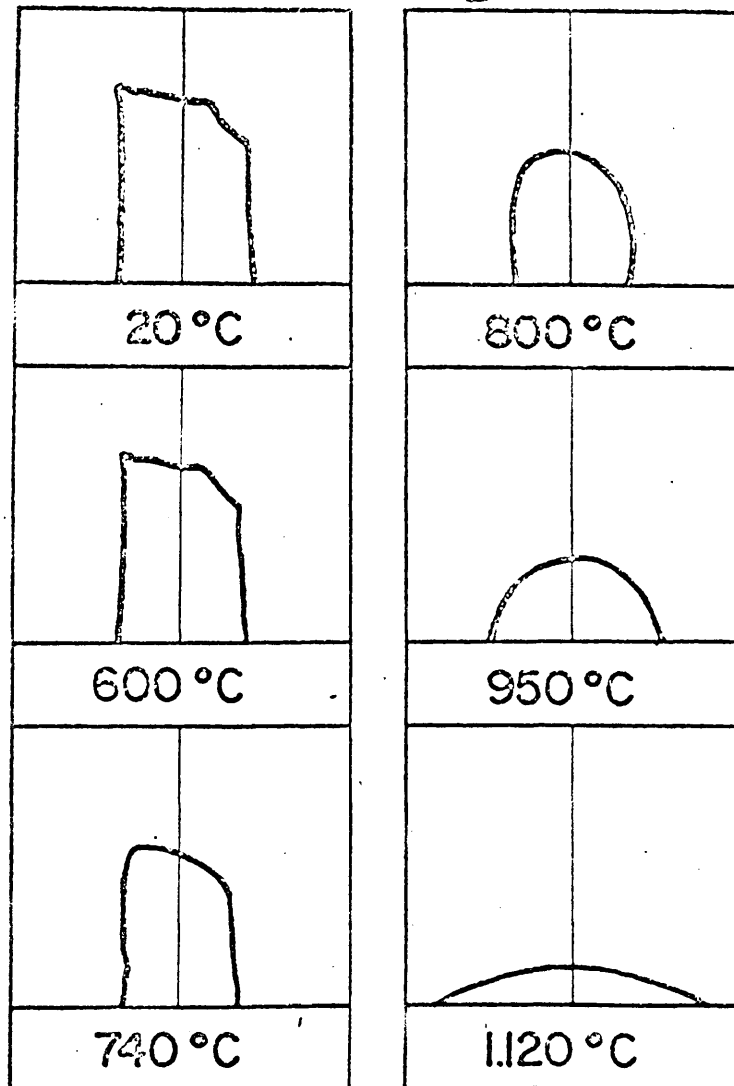


Fig. 62.-Microscopía de calefacción. Siluetas del vidrio D calentado a diversas temperaturas

Evidentemente, variando el porcentaje de granito que interviene en la formulación, se pueden obtener muchos otros tipos de vidrios de características adecuadas para los más diversos usos.

La presente investigación ha demostrado que se pueden obtener vidrios incoloros y coloreados, de propiedades aceptables, utilizando elevadas proporciones de granito purificado en su formulación. El granito puede entrar en cualquier composición de vidrios sustituyendo a las cantidades correspondientes de feldespatos y aportando un excedente de sílice.

Los concentrados de granito obtenidos tienen unos contenidos en óxido de hierro que son perfectamente aceptables para la fabricación de vidrios incoloros.

16.-CONCLUSIONES

- 1.-El objetivo primordial que se perseguía al iniciar esta investigación fué demostrar que de las rocas graníticas se pueden obtener unos concentrados de feldespato-cuarzo que son utilizables como materia prima para la fabricación de cerámica y de vidrio. En el desarrollo del presente trabajo esta suposición ha quedado plenamente demostrada.
- 2.-Se ha puesto de manifiesto que las leucoadamellitas de grano fino y de grano medio del plutón de La Cabrera -denominadas Granito F y Granito E en el presente estudio- presentan características muy favorables de utilización para el fin propuesto.
- 3.-Las mencionadas leucoadamellitas poseen una gran constancia de composición química y mineralógica en áreas muy extensas. Estas rocas constituyen una gran reserva de materias primas feldespáticas, cuyos límites de variación composicional son inferiores a los habituales admitidos por las industrias de la cerámica y del vidrio.

Los componentes mayoritarios de estas rocas (SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O y Na_2O) poseen coeficientes de variación mucho menores que los componentes minoritarios (Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO y MgO) que en general, son los más fácilmente extraíbles durante la purificación magnética empleada para obtener los concentrados.
- 4.-El análisis químico de un gran número de muestras de roca representativas de una amplia zona del plutón ha puesto de manifiesto que en las variedades de grano más grueso se acumulan mayores cantidades de minerales ferromagnesianos. Así, por ejemplo, el valor medio del contenido en óxido de hierro es de 1,56% para las variedades de textura gruesa y de 0,63% para las de textura más fina.

- 5.-Todos los granitos analizados de este plutón poseen una razón gravimétrica K_2O/Na_2O comprendida entre 1,22 y 1,66. La máxima frecuencia corresponde a las razones comprendidas entre 1,40 y 1,45. En las aplitas estudiadas, la razón varía entre límites más amplios (1,04 y 1,65)
- 6.-Se ha comprobado que, durante la molienda del granito, tiende a producirse un enriquecimiento en alcalis de las fracciones más finas, lo cual indica una mayor triturabilidad de los componentes feldespáticos. Entre estos, las plagioclasas son más sensibles a la molienda, como se deduce de la disminución de la razón K_2O/Na_2O al aumentar la finura de grano. En las fracciones más gruesas se concentra el cuarzo y los minerales coloreados.
- 7.-Los estudios del granito por difracción de rayos X y por microscopía de calefacción han demostrado que, por calentamiento a $900^{\circ}C$ durante 16 hrs. desaparecen la microclina y la albita, como fases cristalinas y paralelamente se forma semiclina. A $1000^{\circ}C$ comienza a disolverse el cuarzo y, en tiempos de calentamiento de 16 hrs., a $1.300^{\circ}C$ la disolución del cuarzo en el fundido feldespático es prácticamente completa. En calentamiento rápido, el granito comienza a reblandecerse a unos $1.400^{\circ}C$ y a $1.550^{\circ}C$ presentan el aspecto de un fundido muy viscoso.
- 8.-Por difracción de rayos X y por microscopía de calefacción, se han estudiado paralelamente una muestra de granito purificado y una mezcla de cuarzo y feldespato de análoga composición global, y se ha demostrado que no existen diferencias apreciables en su comportamiento térmico.

Esta observación permite afirmar que el concentrado de granito puede incorporarse a las composiciones de cerámica y de vidrio en sustitución de las cantidades equivalentes de feldespato y de cuarzo.

- 9.-Se ha puesto de manifiesto que por separación magnética en seco se pueden eliminar del granito los componentes ferromagnesianos. Los intervalos de tamaños de partículas más idóneos para realizar la purificación dependen de la composición y textura de las rocas. En el caso del granito F, este intervalo es 0,6 - 0,50 mm. y en el caso del granito G, 0,06 - 1,20 mm.
- 10.-En una prueba a escala semi-industrial se han sometido a purificación magnética 4.660 Kg. de granito. El rendimiento en fracción purificada de tamaño 0,06 - 0,60 mm. ha sido del 93,6%, con un contenido en Fe_2O_3 de 0,24%. El resto ha quedado distribuido de la siguiente forma: 2,1% de fracción magnética, y 4,3% de fracción sin purificar, de tamaño inferior a 0,06 mm.
- 11.-En diversas pruebas de separación magnética en seco, realizadas con los granitos F y G. se han obtenido concentrados de contenidos en Fe_2O_3 que oscilan entre 0,08 y 0,18%. El grado de purificación obtenido sitúa a estos concentrados dentro de los márgenes de contenido en Fe_2O_3 que son habituales en las materias primas para cerámica fina. Así, por ejemplo, el contenido en Fe_2O_3 de los feldespatos comerciales oscila entre 0,04 y 0,30% y el de los caolines entre 0,4 y 0,9%.
- 12.-El estudio roentgenográfico ha puesto de manifiesto que las fracciones extraídas magnéticamente están constituidas esencialmente por biotita, clorita y muscovita. Las fracciones de menor tamaño de grano están enriquecidas en clorita, según ha podido apreciarse por difracción de rayos X, por análisis ter-

mogravimétrico y por análisis químico. Este hecho parece confirmar la existencia de un proceso de cloritización preferente de las fracciones finas de biotita contenidas en la roca granítica.

13.-El comportamiento térmico de la fracción magnética supone, en esencia, la destrucción total de la clorita a unos 800°C , la formación de pequeñas cantidades de hematita, la destrucción de la muscovita y de la biotita, que llega a ser total a 1.100°C , la formación de mayores cantidades de hematita y de una fase cristalina de tipo espinela, y la disolución gradual de la hematita en la fase vítrea. A 1.450°C , el sistema contiene vidrio y la especie de tipo espinela como única fase cristalina estable.

14.-Utilizando granito purificado como única fuente de fundentes se han preparado unas series de porcelanas, todas ellas de tipo cristobalítico, de neoformación, cuyas características más salientes son:

- a) Excelente resistencia a flexión, que es superior en un 50% - 85% a la resistencia de las porcelanas convencionales de tipo análogo que existen en el mercado. En el caso de las porcelanas estudiadas, su comportamiento mecánico está relacionado con su contenido en cristobalita, y con su morfología y modo de formación.
- b) Baja deformabilidad en caliente, reflejada por una pequeña flecha de deformación durante la cocción. Los valores de esta flecha se sitúan holgadamente dentro de los límites aceptados por la industria.
- c) Resistividad eléctrica moderadamente alta ($2,4 - 4,5 \times 10^{13}$ ohm.cm.) y elevada temperatura T_e , que sobrepasa ampliamente el límite aceptado de 200°C .

Este conjunto de características favorables permite preveer el empleo de las formulaciones estudiadas para la fabricación de aisladores eléctricos de porcelana, pero no se excluye su po-

sible utilización para la fabricación de otros artículos.

- 15.-En el conjunto de porcelanas estudiadas, utilizando granito purificado como materia prima, se destacan algunas composiciones que, sin sacrificio de una elevada calidad, pueden cocerse a temperaturas que son unos 100°C inferiores a las utilizadas industrialmente para la cocción de porcelanas de tipo convencional.
- 16.-Se ha demostrado que en la formación de cristobalita durante la cocción de las porcelanas juega un papel importante la razón $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ de los feldespatos que intervienen en su composición.
- 17.-La presente investigación ha demostrado que es posible obtener vidrios incoloros y coloreados, de calidades aceptables, por fusión de mezclas que contienen hasta dos terceras partes en peso de granito purificado.
- 18.-Los vidrios obtenidos con estas elevadas proporciones de granito purificado, sin empleo de decolorantes, son suficientemente incoloros para hallar múltiples aplicaciones directas, y si se decoloran adecuadamente, por ejemplo mediante el uso de CeO_2 y Nd_2O_3 , pueden ser apropiados para la fabricación de diversas clases de vidrio plano y hueco de calidad extraclara. Los vidrios formulados con menores cantidades de granito son más incoloros, y poseen propiedades que los hacen aptos para usos más específicos.
- 19.-Se ha puesto de manifiesto que las leucoadamellitas de La Cabrera que han servido de base a este estudio contienen minerales pesados de tal naturaleza, y en concentraciones tan moderadas, que no parecen crear problemas de "piedras" o "infundidos" durante la fusión del vidrio. Al menos durante las diez fusiones de vidrio realizadas en crisoles de 50 Kg. no se ha observado este problema.

B I B L I O G R A F I A

- 1.-Fisher, G., "Granit und Sial", Geol. Rundschau, 39 (1951), 32-77.
- 2.-Daly, R.A., "Igneous rocks and the depths of the Earth", I Vol., New York, 1933.
- 3.-Rinne, F., "La science des roches". 4è. Edition, 693 pp. Paris, 1949.
- 4.-Lacroix, A., "Contribution à la connaissance des roches éruptives de l'Indochine". Bull.Service géol. de l'Indochine, 20 (1933) 3, (referido en "Géologie du granite", Raguin, E., Masson et Cie. Editeurs, 1957).
- 5.-Köhler, A., "Die Abhängigkeit der Plagioklasoptik vom vorangegangenen Wärmeverhalten", Zeitschr. Kristallogr.Min.Petr.Mitt., 53 (1941) 24-49.
- 6.-Tuttle, O.F., "Origin of the contrasting mineralogy of extrusive and plutonic salic rocks", Jour. of Geology, 60 (1952) 2, 107-124.
- 7.-Perrin, R. y Roubault, M., "Réflexions et discussions à la suite de récents travaux sur les feldspaths", Bull.Soc.géol.France, 6è. série, I (1951) 105-117.
- 8.-Gorai, M., "Proposal of twin method for the study of the granite problem", Geol.Soc. of Japan Journal, 56 (1950) 655, 149-156.
- 9.-Turner, F.J., "Observations on twinning of plagioclases in metamorphic rocks", Amer.Mineralogist., 36(1951) 581-589.
- 10.-Kerr, P.F., Kulp, J.L., Patterson, C.M. y Wright, R.J., "Hydrothermal alteration at Santa Rita, New México", Bull.Geol.Soc. Am., 61 (1950) 275-348.
- 11.-Pauling, L., "The structure of the chlorites", Proc.Natl.Acad. Sci., U.S., 16 (1930) 578-582.
- 12.-McMurphy, R.C., "Structure of chlorites", Z.Krist., 88(1934) 420-432.
- 13.-Brindley, G.W. y Robinson, K., "The chlorite minerals", en "X-ray identification and structure of the clay minerals". Chap.VI, pp. 172-198. Mineralogical Society of Great Britain Monograph (1951).
- 14.-Kemp, J.H., ref. en Raguin, E., "Géologie du granite", Masson et Cie.Editeurs, Paris, 1957.

- 15.-Kozyrev, V.V., "Feldspathic materials for fine ceramic industry", *Steklo i Keramica*, 9 (1966) 29-31.
- 16.-Borisov, P.A., "New Source of Feldspathic material in Karel", *Steklo i Keramica*, 19(1962) 5, 26-27.
- 17.-Bykov, P.M., "Pink granites-raw material for making High voltage insulators", *Steklo i Keramica*, 19 (1962) 2, 30-32.
- 18.-Meitina, V.A., and Lur'e, E.E., "Enriching Albitophyres of the Tseisk source", *Steklo i Keramica*, 19(1962) 2, 30-32.
- 19.-Pekki, A.S. and Suiiridenko, L.P. "New source of Quartz-Feldspar Material in Karelia", *Steklo i Keramica*, 22(1965) 4, 10-11.
- 20.-Khakham, A.S., "Rapakivi Granites as a new high-potash Feldspathic material for electric Porcelain and abrasive industries" *Steklo i Keramica*, 22(1965) 4, 10-11.
- 21.-Kozyrev, V.V., "The Prospects for supplying the economy with High-Quality Feldspathic raw materials", *Steklo i Keramica*, 22(1965)10, 48-49.
- 22.-Kozyrev, V.V., "Feldspathic materials for the glass industry", *Stklo i Keramica*, 23(1966)4, 21-23.
- 23.-Kozyrev, V.V., "High potash feldepathic materials for glass plants" *Stklo i Keramica*, 24(1967)8, 32-33.
- 24.-Revnivtsev, V.I., Peskov, V.V. and Khorobrykh, A.V., "Source of feldspar materials for making electrovacuum glass", *Steklo i Keramica*, 24(1967)8, 32-33.
- 25.-Khan, B.Kh., Bykov, I.I., Ladokhin, S.V., Bogatyreva, Zh.D., and Panyushkin, P.P., "Stone castings from low iron melts", *Steklo i Keramica*, 24(1967)8, 26-29.
- 26.-Stamboliev, H.T., Stojanov, R. and Sapunov, P. "Metasomatic albite-granitoid in the Ograzden mountains, Yugoslavia, and important ceramic raw material", *Tonind.-Ztg.Keram.Rundschau* 90(1966)5, 223-226.
- 27.-Potuzak, V. and Chour. Z., "Obtaining feldespars from granitic rocks", *Sklar.keram.*, 14(1964) 11, 314-315.

- 28.-Hill, T.E.Jr., Kenworthy, H., Ritchey, R.A. and Gerard, J.A.,
"Separation of feldspar, Quartz, and mica from granite" U.S.
Bur.Mines Rept.Invest., (1969) No. 7245, 25pp.
- 29.-Claude, G., "Utilisation possible du granite dans l'industrie
céramique", Ind.Céram.(1966) 586, 529-530.
- 30.-Alégre, R., "Généralisation de la méthode d'addition pour l'ana-
lyse quantitative par diffraction X", Bull.Soc.Franc.Minér.
Crist. 88 (1965) 569-574.
- 31.-Plendl, J.N. and Giellisse, P.I., "Atomic expression of hardness"
Z.Krist., 118(1963) 404-421.
- 32.-Mookherjee, A. and Sahu, K.C., "Microhardness of the plagiocla-
se series" Am.Mineralogist, 45 (1960) 742.
- 33.-Holmquist, P.I. "Die Schleifhärte der Feldspate" Geol.Foren
Stockholm.Forh., 36(1914) 401.
- 34.-Taggart, A.F., "Handbook of Mineral Dressing" New York John
Wiley and Sons, Inc. 1953.
- 35.-Moyon, M., "Applications industrielles des techniques electro-
magnétiques à la céramique", Ind.Ceram. 586(1966) 524-529.
- 36.-Moyon, M. "Utilisation du magnétisme en protection et en épu-
ration" Ind.Ceram. 626(1970) 3-12.
- 37.-A. Aparicio Yagüe, J.L. Barrera Morate, J.M^a Carballo y Ortega,
M. Peinado Moreno y J.M^a Tinaso Alcocer, "Los materiales grani-
ticos hercínicos del Sistema Central español", Memoria del Ins-
tituto Geológico y Minero de España, Tomo 88, Madrid 1975.
- 38.-Coke, W.I., Sörum, H. and Kennard, O., "The crystal structure
of orthoclase and sanidinized orthoclase" Acta Cryst. 2,(1949)
280.
- 39.-Onorato, E., Penta, M., and Sgarlata, F., "Struttura del sani-
dino" Periodico Mineral (Roma) 32(1963) 1.
- 40.-Ribbe, P.M., "A Refinement of the crystal structure of sanidi-
nized orthoclase" Acta Cryst. 16 (1963) 426.
- 41.-Jones, J.B., and Taylor, W.M., "The structure of orthoclase"
Acta Cryst. 14(1961) 443.

- 42.-Bailey, S.W. and Taylor, W.M., "The structure of triclinic potassium feldspar", *Acta Cryst.*, 8(1955) 621.
- 43.-Brown, B.E. and Bailey, S.W., "The structure of maximum microcline", *Acta Cryst.* 17 (1964) 1319.
- 44.-Finney, J.J., and Bailey, S.W., "Crystal structure of an authigenic maximum microcline", *Z. Krist.* 119(1964) 413.
- 45.-Ferguson, R.B., Traill, R.I. and Taylor, W.M., "Charge balance and the stability of alkali feldspars", *Acta Cryst.*, 12(1959) 716.
- 46.-Williams, P.P., and Megaw, M.D., "The crystal structure of low and high albites at -180°C ", *Acta Cryst.* 17(1964) 882.
- 47.-Ribbe, P.M., Fergusson, R.B. and Taylor, W.M., "A three-dimensional refinement of the structure of low albite" *Norsk. Geol. Tidsskr.* 42, 1I, *Feldspar Vol.* (1962) 152.
- 48.-Barth, T.F.W., "The interrelations of the structural variants of the potash feldspars", *Z. Krist.* 112 (Lane Vol.) (1959) 263.
- 49.-Barth, T.F.W., "Feldspar solid solutions" *Chem. Erde.*, 22(1962) 31.
- 50.-Barth, T.F.W., "Structure and volume relations of the alkali feldspar mixed crystals" *Schweiz. Mineral Petrog. Mitt.* 47(1967) 121.
- 51.-Chao, S.M., Hargreaves, A. and Taylor, W.H., "The structure of orthoclase" *Mineral. Mag.* 25(1940) 498.
- 52.-Donnay, G. and Donnay, J.D.M., "The symmetry changes in the high temperature alkali-feldspar series", *Am. J. Sci.* (Bowen Vol) (1952) 115.
- 53.-Ferguson, R.B., "The low-temperature phases of the alkali feldspars and their origin" *Can. Mineralogist*, 6(1960) 415.
- 54.-Ferguson, R.B., Traill, R.I. and Taylor, W.H., "The crystal structures of low-temperature and high-temperature albites" *Acta Cryst.* 11(1958) 331.
- 55.-Goldsmith, J.R. and Laves, F., "The microcline stability relations" *Geochim. Cosmochim. Acta*, 5(1954a) 1.
- 56.-Goldsmith, J.R. and Laves, F., "Potassium feldspars structurally intermediate between microcline and sanidine" *Geochim. Cosmochim. Acta* 6(1954b) 100.

- 57.-Grundy, M.D., Brown, W.L. and Mackenzie, W.S. "On the existence of monoclinic $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ at elevated temperatures" Mineral.Soc. Notice, No. 145. London (1966), Mineral.Mag.36(1967) 83.
- 58.-Jones, J.B., "Order in alkali feldspars" Nature, 210 (1966)1352.
- 59.-Laves, F., "The lattice and twinning of microcline and other pothash feldspars", J.Geol.,58(1950) 548.
- 60.-Laves, F., "Artificial preparation of microcline", J.Geol. 59 (1951) 511.
- 61.-Laves, F., "Phase relations of the alkali feldspars" J.Geol.60 (1952) 436,549.
- 62.-Mackenzie, W.S., "The orthoclase-microcline inversion" Mineral Mag. 30(1954) 354.
- 63.-Mackenzie, W.S., "The crystalline modifications of $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ " Am.J.Sci., 255(1957)481.
- 64.-Mackenzie, W.S. and Smith, J.V., "Charge balance and stability of alkali feldspars" Acta.Cryst., 12 (1959) 73.
- 65.-Orville, P.M., "Unit cell parameters of the microcline-low albite and the sanidine-high albite solid solution series" Am. mineralogist. 52(1967) 55.
- 66.-Mackenzie, W.S., "The effect of temperature on the symmetry of high-temperature soda-rich feldspars", Am.J.Sci.(Bowen Vol.) (1952) 319.
- 67.-Levin, E.M., Robbins, C.R. and Mc Murdie, M.F., "Phases diagrams for ceramists" The American Ceramic Society (1964) Fig. 407, 156.
- 68.-Coppeland, L.E. and Bragg, R.M., "Quantitative X ray diffraction analyses" Analytical Chemistry 30(1958) 2, 5, 196 bis,201.
- 69.-Flood, H. and Knapp, W.J., "Structural Characteristics of liquid mixtures of feldspar and silica", J.Amer.Ceram.Soc., 51(1968), 5, 259-263.
- 70.-Kracek, F.C. and Neuvonen, K.J., "Thermochemistry of plagioclase and alkali feldspars", Am.J.Sci. (Bowen Vol.) (1952) 293-318.
- 71.-Kelley, K.K., "Contributions to the data on theoretical metallurgy XIII: High-temperature heat content, heat capacity and entropy data for the elements and inorganic compounds", U.S. Bur.Mines.Bull, 584(50 Anniversary) (1960).

- 72.-Barth, T.F.W., "Feldspars", Wiley-Interscience, a Division of John Willey and Sons, Inc., New York, London, Sydney, Toronto (1969).
- 73.-Bowen, N.L., "Viscosity data for silicate melts" Trans. Am. Geophys. Union, 15th Ann. Meeting (1934).
- 74.-Kani, K., "Viscosity phenomena of the system $KAlSi_3O_8$ - $NaAlSi_3O_8$ and of perthite at high temperature", Proc. Imp. Acad. Japan, 11(1935) 334.
- 75.-Franco, R.R. and Schairer, J.F., "Liquidus temperatures in mixtures of feldspars of soda, potash and lime", J. Geol. 59 (1951) 259.
- 76.-Pauling, L., "Structure of Micas and Related Minerals", Proc. Natl. Acad. Sci. U.S., 16(1930) 123-129.
- 77.-Manguin, C.M., "Etude des micas au moyen des Rayons X" Concept. Recnol. 185(1927) 288-291.
- 78.-Manguin, C.M., "Etude des micas au moyen des Rayons X" Bull. Soc. Franc. Minéral 51(1928) 285-332.
- 79.-Jackson, W.W. and J. West The Crystal Structure of Muscovite Z. Krist. 76(1930) 211-227.
- 80.-Jackson, W., Wanol, J. West, "The Crystal Structure of Muscovite", Z. Krist. 85(1933) 160-164.
- 81.-Winehell, A.N., "Studies in the Mica" Group. Am. J. Sci. ser. 5, 9 (1925) 309-327, 415-430.
- 82.-Hendricks, S.B. y H. Jefferson, "Polimorfisme of the Micas with Optical Measurements", Am. Miner. 24(1939) 729-771
- 83.-Robinson, K. and G.W. Brindley, "Structure of Chlorites", Proc. Leeds, Phil. Lit. Soc. Sci. Sect. 5(1948) 102-108.
- 84.-Grim, R.E. and Bradley, W.F., "The Mica Minerals. XRay Identification and Structure of the Clay Minerals" Chap. V. Mineralogical Society of Great Britain Monograph. (1951) 138-172.
- 85.-Roy, R., "Decomposition and Resynthesis of the Micas", J. Am. Ceram. Soc. 32(1949) 202-210.
- 86.-Zwetsch, A., "Röntgenuntersuchungen in der Keramik", Ber. Deuts. Keram. Ges., 14(1934) 2-14.
- 87.-Grim, R.E., "Clay Mineralogy" Mc Graw Hill, Series in the Geological Science, Mc Graw Hill Company Inc. New York, Toronto, London, (1953) 235-236.

- 88.-Brindley, G.W. and Ali, S.Z., "Thermal transformation in Magnesian Chlorites", Acta Crystallog. 3(1950) 25-30.
- 89.-Schairer, J.F. and Bowen, N.L., Amer.J.Sci., 245 (1947) 193.
- 90.-Schairer, J.F. and Bowen, N.L., Amer.J.Sci., 253 (1955) 681.
- 91.-Shelton, G.R., "Method of correlating chemical composition, relative amounts of glassy bond, and properties of ceramic bodies", J.Amer.Ceram.Soc., 31(1948) 2, 39-49.
- 92.-Brindley, G.W. and Nakahira, M., "Kinetics of dehydroxylation of Kaolinite and halloysite", J.Amer.Ceram.Soc., 40(1957) 10, 346-350.
- 93.-Brindley, G.W. and Nakahira, M., "The kaolinite-mullite reaction series: I.-A survey of outstanding problems" J.Amer.Ceram.Soc., 42 (1959) 7, 311-314; "II.-Metakaolin", *ibid.*, 42 (1959) 7, 314-318; "III.-The high-temperature phases", *ibid.*, 42 (1959) 7, 319-324.
- 94.-Mackenzie, W.S. and Smith, J.V., Amer.Mineralogist, 40(1955) 707; *Ibid.*, 41 (1956) 405.
- 95.-Lundin, S.T., "Microstructure of porcelain" pp, 93-106, "Microstructure of Ceramic Materials", Proceedings of an American Ceramic Society Symposium. National Bureau of Standards Miscellaneous Publication 257, April 6, 1964.
- 96.-Schüller, K.H., "Der Einfluss des Quarzes auf die Gefügespannungen im Porzellan", Ber.Deut.Keram.Ges., 39(1962) 5, 286-293.
- 97.-Weyl, D., "Über den Einfluss innerer Spannungen auf das Gefüge und die mechanische Festigkeit des Porzellans" Ber.Deut.Keram.Ges., 36 (1959) 10, 319-324.
- 98.-Schwiete, H.E., "Lehre und Forschung am Institut für Gesteinshüttenkunde der TA Aachen". Tonind.Ztg., 36 (1962) 22/23, 553-559.
- 99.-Schüller, K.H., "Hochfeste Porzellane auf Quarz- und Cristobalitbasis", Ber.Deut.Keram.Ges., Teil 1, 44 (1967) 5, 212-213; Teil 2, 44 (1967) 6, 284-293; Teil 3, 44 (1967) 8, 387-391.
- 100.-Andreasen, A.H.M. und Berg, S., "Beispiele der Verwendung der Pipettemethode bei der Feinheitsanalyse unter besonderer Berücksichtigung der Feinheitsuntersuchungen von Mineralfarben", Beihefte zu den Z.Ver.deut.Chemiker (14), Verlag Chemie, G.m.b.H., Berlin W35 (1935). Referido en Sunger, F. and Singer, S.S.,

"Industrial Ceramics", Chapman and Hall, Ltd., London, 1971,
p. 283.

101.-Yamamoto N., NGK.Rev. Nr. 25 April 1962 17-22

102.-Naito R, Yamamoto R, Nishimura Y, and Kato S. "Effects of the
particle size of raw materials in porcelain manufacturing: IX
Effect of comminution of feldspar and quartz on the microstrucu
ture of porcelain bodies". Rep.Gov.Industr.Res.Inst.Nagoya 12
(1963) 391-398.

103.-Hamano K. "Translucency of bodies consisting of feldspar and
quartz" J.Ceram.Assoc.Japan 64 (1956) 271-279.